

**FACULDADE DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E  
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

**GÉRSO N VARGAS GALDINO**

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DO REPROCESSAMENTO DO  
POLIETILENO DE ULTRA ALTO PESO MOLECULAR SOBRE SUAS  
PROPRIEDADES MECÂNICAS, TÉRMI CAS E MORFOLÓGICAS**

**Porto Alegre  
Maio de 2014**



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

GÉRSON VARGAS GALDINO

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DO REPROCESSAMENTO DO POLIETILENO DE  
ULTRA ALTO PESO MOLECULAR SOBRE SUAS PROPRIEDADES  
MECÂNICAS, TÉRMICAS E MORFOLÓGICAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) como requisito à obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais pela Faculdade de Engenharia da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

Orientadora: Profa. Dra. Sandra Mara Oliveira Einloft

Co-orientador: Prof. Dr. Marcus Seferin

Porto Alegre

Maio de 2014



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul  
FACULDADE DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

## **AVALIAÇÃO DO EFEITO DO REPROCESSAMENTO DO POLIETILENO DE ULTRA ALTO PESO MOLECULAR SOBRE SUAS PROPRIEDADES MECÂNICAS, TÉRMICAS E MORFOLÓGICAS**

**CANDIDATO: GÉRSON VARGAS GALDINO**

Esta Dissertação de Mestrado foi julgada para obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

  
\_\_\_\_\_  
**DRA. SANDRA MARA OLIVEIRA EINLOFT - ORIENTADORA**

  
\_\_\_\_\_  
**DR. MARCUS SEFERIN - CO-ORIENTADOR**

### **BANCA EXAMINADORA**

  
\_\_\_\_\_  
**DRA. ADRIANE GOMES SIMANKE - DO CENTRO DE TECNOLOGIA E INOVAÇÃO -  
BRASKEM S.A.**

  
\_\_\_\_\_  
**DRA. JEANE ESTELA DE LIMA DULLIUS - DO PGETEMA/FENG - PUCRS**

**PUCRS**

Campus Central  
Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 30 - Sala 103 - CEP: 90619-900  
Telefone: (51) 3353.4059 - Fax: (51) 3320.3625  
E-mail: engenharia.pg.materiais@pucrs.br  
www.pucrs.br/feng

Dedico esse trabalho primeiramente a Deus, pois sem Ele, nada seria possível.

“Cantai ao Senhor, porque ele fez maravilhas, e que isto seja conhecido por toda a terra.” (Isaías 12,5).

À Nossa Senhora dos Navegantes, Nossa Mãe de Amor, Âncora de Confiança, Estrela do Mar e Modelo de Humildade, minha gratidão por me iluminar em todos os momentos da minha vida.

“E Maria disse: Minha alma glorifica ao Senhor, meu espírito exulta de alegria em Deus, meu Salvador, porque olhou para sua pobre serva. Por isto, desde agora, me proclamarão bem-aventurada todas as gerações, porque realizou em mim maravilhas aquele que é poderoso e cujo nome é Santo.” (Lucas 1, 46-49).

Aos meus pais Deonair e Jane, meu irmão Lisandro, minha madrinha Iria, minha querida Ângela e meu filho Felipe; pelo incentivo, esforço, dedicação e compreensão, em todos os momentos desta e de outras caminhadas.

“A vocês que compartilharam dos meus ideais e os alimentaram incentivando-me a prosseguir na jornada, fossem quais fossem os obstáculos. A vocês que se mantiveram sempre ao meu lado, dedico essa minha conquista.”

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço aos meus pais Deonair e Jane e meu irmão Lisandro, por mais belas que sejam as palavras ditas neste momento serão sempre insuficientes para traduzir meus sentimentos em relação a vocês.

À minha esposa Ângela por se tornar especial para mim, desde que a conheci no Curso de Química da PUCRS.

Ao meu filho Felipe, por aquele sorriso sem dentes que me recebe sempre que chego em casa.

Aos meus Avós Sadi e Carlota e meus Padrinhos Alfeu e Iria, que foram chamados para outra vida ao lado de Deus e da Nossa Mãe do Céu, mas seus ensinamentos jamais serão esquecidos.

Agradeço à Braskem S.A. que apoiou minha formação profissional e educacional, dando suporte para o desenvolvimento desta dissertação.

Por todo apoio dos meus Professores Orientadores Sandra Einloft e Marcus Seferin.

Aos meus colegas do Centro de Tecnologia e Inovação da Braskem S.A.

Ao Fernando Almada e Regina Penzo pela ajuda inicial na condução dos trabalhos.

À A. Schulman Plásticos do Brasil LTDA pela realização do processo de micronização das placas.

“Dize ao Senhor: Sois meu refúgio e  
minha cidadela, meu Deus, em que eu  
confio.”

(Salmo 90)

## RESUMO

A International Standard Organization (ISO) define o PEUAPM como tendo uma massa molar de pelo menos 1 milhão g/mol, que resulta em um grau mínimo de polimerização de  $n \approx 36.000$  por cadeia. É um polímero da família do polietileno, fabricado sob elevada pressão a temperatura acima da temperatura de fusão, aproximadamente  $135^\circ \text{C}$ , com porcentagem de cristalinidade de 58 % a 75 % dependendo da resina. O PEUAPM possui cadeias extremamente longas e bastante emaranhadas, propriedade distintiva de outros polímeros. Dentre as vantagens oferecidas por este polímero, destacam-se propriedades excelentes de deslizamento, resistência ao impacto, à fadiga e resistência à abrasão. Ao ser processado por usinagem, esse polímero gera bastante resíduo e sobras de suas aparas que acabam sendo descartados. Muitas indústrias acabam não sabendo o que fazer ou como dar destino a esse produto. Por ter um custo elevado, torna-se interessante saber se é ou não possível reprocessar e reutilizar esse material. Neste trabalho foram estudadas as propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas do PEUAPM antes e após o seu reprocessamento, através das técnicas de moldagem por compressão e extrusão RAM, com o intuito de verificar se seria possível a reutilização desse material na indústria. Os resultados obtidos mostraram que é possível reprocessar o PEUAPM após o processo de micronização de placas obtidas do produto virgem, sem obter perdas em relação às suas propriedades mecânicas e térmicas. Comparando resultados de Impacto Charpy, Abrasão Slurry e Coeficiente de Fricção, o produto reprocessado obteve melhores resultados em comparação ao produto virgem. O reprocessamento também mostrou que o processo de moldagem por compressão apresenta melhores resultados de Tração em relação ao processo de extrusão RAM.

**Palavras-chave:** PEUAPM. Estudo das propriedades. Reprocessamento.

## ABSTRACT

The International Standard Organization (ISO) defines the UHMWPE as having a molar ratio of at least 1 million g / mol mass, which results in a minimum degree of polymerization of  $n \approx 36,000$  per chain. It is a polymer of the polyethylene family manufactured under elevated pressure at temperatures above the melting temperature of approximately  $135^\circ \text{C}$ , with percent crystallinity from 58% to 75% depending on the resin. The UHMWPE has very long and very tangled chains, distinctive property of other polymers. Among the advantages offered by this polymer, the most important are excellent sliding properties, impact resistance, fatigue resistance and abrasion resistance. When processed by machining, this polymer generates enough waste and leftovers that end up being discarded. Many industries end up not knowing what to do to this product. By having a high cost, it is interesting to know whether it is possible to reprocess and reuse this material. In this research we study the mechanical, thermal and morphological properties of UHMWPE before and after reprocessing, through the techniques of compression molding and RAM extrusion, in order to verify whether it is possible to reuse this material in the industry. The results showed that it is possible to reprocess the UHMWPE after the micronization process of sheets obtained from virgin product, without loss in relation to its mechanical and thermal properties. Comparing results of Charpy Notched Impact Strength, Slurry Abrasion and Static and Kinetic Coefficients of Friction, the reprocessed product achieved better results compared to the virgin product. Reprocessing also showed that the process of compression molding has better tensile properties in relation to the RAM extrusion process.

**Keywords:** UHMWPE. Study of the properties. Reprocessing.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3.1. Comparação entre moléculas de polietileno .....	18
Figura 3.2. Revestimento de PEUAPM em Caçambas, Defensas Marítimas e Rolos de Esteiras Transportadoras.....	20
Figura 3.3. Desgaste por abrasão (mm) do PEUAPM em relação a outros materiais.....	21
Figura 3.4. Morfologia Característica de PEUAPM .....	23
Figura 3.5. Comparação entre moléculas de Polietilenos .....	23
Figura 3.6. Ligações intercristalinas entre as bordas laterais das lamelas.....	24
Figura 3.7. Curva típica de distribuição de peso molecular (DPM) para um PEUAPM de Peso Molecular de $5,5 \times 10^6$ g/mol .....	25
Figura 3.8. Resistência ao impacto (ASTM D 256 – IZOD mono entalhado): PEUAPM versus outros materiais .....	27
Figura 3.9. Resistência ao Impacto Charpy (duplo-entalhe) em função da temperatura do PEUAPM com diferentes pesos moleculares ( $3 \times 10^6$ g/mol e $8 \times 10^6$ g/mol) – medido de acordo com a norma ISO 11542-2 .....	28
Figura 3.10. Resistência ao desgaste por abrasão relativa do PEUAPM em comparação com diversos outros materiais pelo Método de abrasão em lama de areia, considerando o Aço SAE 1020 como referência (valor menor = menor desgaste) .....	29
Figura 3.11. Coeficiente de Fricção Estático e Dinâmico do PEUAPM em comparação com outros materiais.....	30
Figura 3.12. Alta resistência química do PEUAPM comparada com outros materiais.....	31
Figura 3.13. Micrografia MET de PEUAPM mostrando regiões amorfas e cristalinas (lamelas).....	32
Figura 3.14. Micrografias obtidas por Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) com aumento de 3.000 vezes, mostrando morfologia típica das partículas do PEUAPM.....	34
Figura 3.15. Moldagem por Compressão de PEUAPM: Prensa capaz de produzir componentes semi-acabados com espessura de 6 a 400 mm.....	37

Figura 3.16. Exemplos de processamento por usinagem produzindo peças de PEUAPM de formas altamente complexas e muito bem dimensionadas .....	37
Figura 3.17. Na extrusora RAM, o PEUAPM compactado é submetido à sinterização, saindo finalmente do molde na forma contínua .....	38
Figura 3.18. Extrusão RAM de um tubo .....	40
Figura 3.19. Moinho Martelo.....	41
Figura 3.20. Discos do Moinho Micronizador .....	41
Figura 3.21. Fluxograma do processo do Moinho Micronizador.....	42
Quadro 4.1 Fluxograma das Análises do PEUAPM .....	43
Figura 4.1. Equipamento de ensaios universal INSTRON modelo 5581 .....	45
Figura 4.2. Preparação da Amostra MEV.....	49
Figura 4.3. Dispositivo de ensaio de flexão em três pontos .....	50
Figura 4.4. Garras de Fixação da Instron.....	53
Figura 4.5. Equipamento CEAST modelo Resil 5.5 para análise de Impacto Charpy.....	54
Figura 4.6. Abrasímetro OKS 5 da Ottensteiner Kunststoff GmbH.....	56
Figura 4.7. Sistema de hastes e pesos para análise de ZST .....	57
Figura 4.8. Sistema acelerado de envelhecimento C-UV marca Comexim.....	59
Figura 4.9. Prensa Hidráulica Carver 100 Toneladas.....	60
Figura 4.10. Molde para confecção de placas por Moldagem por Compressão.....	61
Figura 4.11. Extrusora RAM WRE 150 Keicher Engineering AG .....	62
Figura 4.12. Fresadora MODELA PRO II MDX-540 .....	63
Figura 5.1. Curva de Módulo de Flexão comparativo do Produto Virgem e do Micronizado pelo processo de Moldagem por Compressão .....	66
Figura 5.2. Curva de Módulo de Flexão comparativo do Produto Virgem e do Micronizado pelo processo de Extrusão RAM.....	67
Figura 5.3. Gráficos da Análise de ZST: A) Comparativo do Produto Virgem: Processo de Extrusão RAM X Moldagem por Compressão, B) Comparativo do Produto Micronizado: Processo de Extrusão RAM X Moldagem por Compressão .....	67
Figura 5.4. Gráfico Tensão X Deformação comparativo do Produto Virgem e do Micronizado pelo processo de Extrusão RAM.....	69

Figura 5.5. Gráfico Tensão X Deformação comparativo do Produto Virgem e do Micronizado pelo processo de Moldagem por Compressão .....	69
Figura 5.6. Produto Virgem Compressão (a) X Extrusão RAM (b) .....	70
Figura 5.7. Comparativo PEUAPM Virgem (a) x Micronizado e Reprocessado (b) por Moldagem por Compressão .....	72
Figura 5.8. Micronizado extrusão RAM (a) e Micronizado compressão (b) .....	73
Figura 5.9. Banda característica de insaturações do tipo vinilideno trissubstituído em $803\text{ cm}^{-1}$ .....	77
Figura 5.10. Vinilideno Trissubstituído .....	77
Figura 5.11. Imagem de MEV para o PEUAPM Virgem: (a) 60 X; (b) 100 X; (c) 500 X; (d) 1000 X e (e) 5000 X.....	79
Figura 5.12. Imagem de MEV para o PEUAPM Micronizado: (a) 60 X; (b) 100 X; (c) 1000 X e (d) 5000 X.....	79
Figura 5.13. Forma geométrica das partículas características de pós .....	80
Figura 5.14. Temperatura de Cristalização Produto Virgem X Produto Micronizado .....	81
Figura 5.15. Temperatura de Fusão Produto Virgem X Produto Micronizado .....	81
Figura 5.16. Gráfico da Análise de Tração ASTM do PEUAPM Micronizado Envelhecido .....	82
Figura 5.17. Fórmula Estrutural do Antioxidante IB 215 (67 % IRGAFOS 168 e 33 % IRGANOX 1010).....	84
Figura 5.18. Gráfico da Análise de Tração ASTM do PEUAPM antes e após envelhecimento.....	85
Figura 5.19. Gráfico da Análise de Tração ASTM do PEUAPM aditivado com 500 ppm de antioxidante antes e após o envelhecimento .....	86
Figura 5.20. Gráfico da Análise de Tração ASTM do PEUAPM aditivado com 1000 ppm de antioxidante antes e após o envelhecimento .....	86

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Comparação das propriedades do PEUAPM em relação aos demais polietilenos .....	19
Tabela 3.2. Caracterização térmica de amostras de PEUAPM.....	33
Tabela 4.1. Configurações dos pesos recomendados .....	57
Tabela 5.1. Resultados PEUAPM Virgem X PEUAPM Reprocessado.....	65
Tabela 5.2. Resultados AFM PEUAPM Virgem processado por Moldagem por Compressão X PEUAPM Virgem processado por Extrusão RAM.....	71
Tabela 5.3. Resultados AFM PEUAPM micronizado e reprocessado por Moldagem por Compressão .....	72
Tabela 5.4. Comparação do tamanho das partículas do Produto Virgem em relação ao micronizado .....	75
Tabela 5.5. Resultados FTIR.....	78
Tabela 5.6. Resultados de Análise de Tração do PEUAPM sem e com adição de Antioxidante.....	84

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM	-	Microscopia de Força Atômica
Aox	-	Antioxidante
ASTM	-	American Society for Testing and Materials
CTI	-	Centro de Tecnologia & Inovação
Dap	-	Densidade Aparente
Dp 50	-	Tamanho Médio de Partícula
DPM	-	Distribuição de Peso Molecular
DSC	-	Calorimetria Exploratória Diferencial
FTIR	-	Espectrometria de Transformada de Fourier por Raios Infra-Vermelhos
GPC	-	Cromatografia de Permeação em Gel
ISO	-	International Organization for Standardization
IV	-	Viscosidade Intrínseca
MEV	-	Microscopia Eletrônica de Varredura
mm	-	Milímetros
PEAD	-	Polietileno de Alta Densidade
PEBD	-	Polietileno de Baixa Densidade
PEMD	-	Polietileno de Média Densidade
PEUAPM	-	Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular
PTFE	-	Poli(tetrafluoretileno)
SEC	-	Cromatografia por Exclusão de Tamanho
Tc	-	Temperatura de Cristalização
Tf	-	Temperatura de Fusão
VLDPE	-	Polietileno de Baixíssima Densidade
Xc	-	Grau de Cristalinidade
X-PEUAPM	-	Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular com ligações cruzadas

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	15
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	17
2.1 GERAL .....	17
2.1 ESPECÍFICOS .....	17
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	18
3.1 POLIETILENO DE ULTRA ALTO PESO MOLECULAR .....	18
3.2 PROPRIEDADES DO PEUAPM .....	21
<b>3.2.1 Propriedades Físicas</b> .....	22
<b>3.2.2 Propriedades Mecânicas</b> .....	26
3.2.2.1 Resistência ao Impacto Charpy .....	26
3.2.2.2 Resistência ao Desgaste por Abrasão .....	28
3.2.2.3 Coeficiente de Fricção .....	29
3.3 CRISTALINIDADE E MORFOLOGIA .....	31
3.4 PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO DO PEUAPM .....	34
3.5 PROCESSAMENTO DO PEUAPM .....	35
<b>3.5.1 Moldagem por Compressão</b> .....	36
<b>3.5.2 Extrusão RAM</b> .....	38
3.5.2.1 Descrição do Processo de Extrusão RAM .....	39
3.6 PROCESSO DE MICRONIZAÇÃO .....	40
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	43
4.1 ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO E DESEMPENHO .....	44
<b>4.1.1 Espectrometria de Transformada de Fourier por Raios Infra-Vermelhos FTIR) e Raman (FT-Raman)</b> .....	44
<b>4.1.2 Coeficiente de Fricção</b> .....	45
<b>4.1.3 Determinação da Massa Molar Viscosimétrica - ASTM D 4020</b> .....	46
<b>4.1.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) - ASTM D 3418-03</b> .....	46
<b>4.1.5 Densidade Aparente (Dap) - ASTM D 1895 - Método A</b> .....	47
<b>4.1.6 Análise Granulométrica - ASTM D1921</b> .....	47

<b>4.1.7 Determinação da Porosidade por Absorção de Óleo - ISO 4608</b> (adaptado pela Braskem) .....	48
<b>4.1.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</b> .....	48
<b>4.1.9 Ensaio de Flexão</b> .....	49
<b>4.1.10 Microscopia de Força Atômica (AFM)</b> .....	51
<b>4.1.11 Resistência à Tração</b> .....	52
<b>4.1.12 Impacto Charpy</b> .....	54
<b>4.1.13 Abrasão Slurry</b> .....	54
<b>4.1.14 Tensão Elongacional (ZST)</b> .....	56
<b>4.1.15 Envelhecimento Acelerado (C-UV)</b> .....	58
<b>4.1.16 Preparação de Placas por Moldagem por Compressão</b> .....	59
<b>4.1.17 Preparação de Chapas por Extrusão RAM</b> .....	61
<b>4.1.18 Preparação de Corpos de Prova por Usinagem</b> .....	63
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	64
5.1 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DOS PEUAPM VIRGEM E REPROCESSADO OBTIDOS POR MOLDAGEM POR COMPRESSÃO E EXTRUSÃO RAM .....	64
5.2 ANÁLISES REALIZADAS NO PÓ DE PEUAPM VIRGEM E NO MICRONIZADO .....	73
5.2.1 Viscosidade Intrínseca (IV) .....	73
5.2.2 Absorção de Óleo .....	74
5.2.3 Densidade Aparente .....	74
5.2.4 Granulometria .....	74
5.2.5 FTIR .....	76
5.2.6 MEV .....	78
5.2.7 DSC .....	80
5.3 TESTES DE ENVELHECIMENTO REALIZADOS NO PRODUTO MICRONIZADO .....	82
<b>6 CONCLUSÕES</b> .....	88
<b>7 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	90
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	91

## 1 INTRODUÇÃO

O polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) é um polímero linear de alta densidade que possui uma massa molar de três a doze milhões  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . A polimerização do eteno ocorre em processos à baixa pressão utilizando catalisador Ziegler-Natta na presença de haletos metálicos e compostos alquilalumínio. Essa rota permite que sejam produzidas cadeias com até doze milhões de grama mol, isto é, aproximadamente dez vezes maior que as cadeias de Polietileno de Alta Densidade (peso molecular 50 a 80 vezes maior do que os polietilenos convencionais). A longa cadeia molecular, a alta densidade e a ausência de ramificações em sua estrutura conferem ao PEUAPM propriedades, tais como: resistência à abrasão maior que a dos outros termoplásticos, boa resistência à corrosão, alta resistência à fadiga cíclica, alta resistência à fratura por impacto, alta resistência ao tensofissuramento, alta resistência química, alta dureza e baixo coeficiente de atrito.

Certas características morfológicas fornecem ao PEUAPM uma boa resistência do compactado, resultando em uma baixa taxa de dilatação dimensional. A configuração final, obtida via polimerização, permite fornecer este produto para confecção de peças com alta complexidade. Para exemplificar, uma peça que tem um componente interno feito de PEUAPM é vulcanizada no mesmo processo com borracha e se consegue uma roda de alta performance para processos de deslizamento no gelo e processos na indústria agrícola. Outra aplicação é nas caçambas com carroceria em aço e revestimento em PEUAPM, para melhor escoamento do material pelo baixo coeficiente de atrito (DOMINIGHAUS, 1993).

O PEUAPM pode ser moldado por uma técnica de sinterização por compressão cíclica, cujo produto é um perfil contínuo, conhecida como Extrusão por Pistão ou Extrusão RAM. As extrusoras de rosca convencionais não podem ser usadas para extrusão do produto (CORDEBELLO, 2002).

Outra forma de processamento é a moldagem por compressão. Nesse processo o polímero em forma de pó é colocado em um molde. O molde é aquecido e resfriado o suficiente para causar a fusão e a solidificação do polímero e em uma velocidade satisfatória para que o material flua, mesmo com sua alta viscosidade. A pressão hidráulica é aplicada sobre a placa superior ou inferior empurrando os moldes juntos (HULL, 2000).



Neste trabalho foram avaliadas as propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas do PEUAPM antes e após o seu reprocessamento, através das técnicas de moldagem por compressão e extrusão RAM, com o objetivo de verificar se ocorrem modificações drásticas em algumas dessas propriedades, avaliando o potencial de reutilização desse material na indústria.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 GERAL

Este trabalho tem como objetivo estudar as propriedades mecânicas, térmicas, morfológicas e avaliação estrutural do PEUAPM antes (produto virgem) e após o seu reprocessamento.

Para realização desse estudo foram confeccionadas placas por moldagem por compressão e extrusão RAM e analisadas antes e após o processo de micronização.

### 2.1 ESPECÍFICOS

- a) Processar o PEUAPM através das técnicas de moldagem por compressão e extrusão RAM;
- b) Micronizar e reprocessar as placas e chapas obtidas através das técnicas de moldagem por compressão e extrusão RAM;
- c) Caracterizar as amostras do PEUAPM virgem e do reprocessado quanto a propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas.
- d) Comparar as propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas do PEUAPM virgem e reprocessado através de ensaios específicos.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 POLIETILENO DE ULTRA ALTO PESO MOLECULAR

O Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM) é um polímero semicristalino, de poucas ramificações, com número de insaturações de aproximadamente zero, com densidade média (em torno de  $0,930 \text{ g/cm}^3$ ), branco e opaco, com uma temperatura de transição vítrea entre  $-100^\circ\text{C}$  e  $-125^\circ\text{C}$  e uma temperatura de fusão de  $135^\circ\text{C}$ , com uma cristalinidade em torno de 45 % em geral (WIEBECK; HARADA, 2005).

O Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular tem uma massa molar cerca de 10 vezes maior que as resinas de Polietileno de Alta Densidade (PEAD). Essa massa molar extremamente alta confere ao polímero diversas propriedades de destaque como: alta resistência ao desgaste por abrasão, alta resistência ao impacto, além de baixíssimo coeficiente de atrito que torna o material auto-lubrificante (COUTINHO; MELLO; MARIA, 2003).

No caso dos polietilenos, existem unidades repetitivas, o  $-\text{[CH}_2\text{-CH}_2\text{]}-$ , que são quimicamente ligadas formando uma cadeia molecular ou cadeia polimérica. A Figura 3.1. ilustra qualitativamente a ordem de grandeza na diferença da cadeia polimérica de um polietileno para injeção, sopro e extrusão e o Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular – PEUAPM (MANO, 1991).

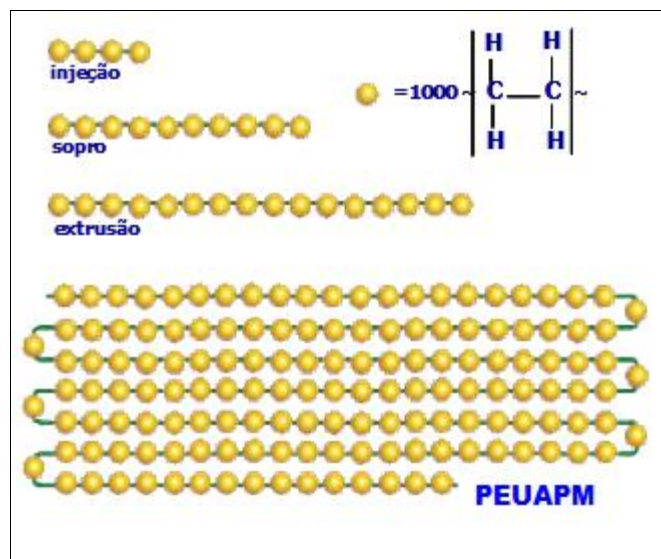


Figura 3.1. Comparação entre moléculas de polietileno

Fonte: Braskem (2013)

A Tabela 3.1. compara as propriedades dos diferentes tipos de polietilenos em relação ao PEUAPM.

Tabela 3.1. Comparação das propriedades do PEUAPM em relação aos demais polietilenos

Testes DIN, ASTM	Propriedades	Densidade dos polietilenos			PEUAPM
		Baixa	Média	Alta	
<b>Físicas</b>					
D(53479)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0,910-0,925	0,926-0,940	0,941-0,965	0,928-0,941
D(53473)	Absorção de água 24h, 3mm de espessura (%)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
<b>Mecânicas</b>					
D(53455)	Resistência à tração (10 <sup>2</sup> Kgf/cm <sup>2</sup> )	0,4-1,4	0,8-2,4	2,1-3,8	2,8-4,2
D(53455)	Alongamento na ruptura (%)	90/800	50/600	20/1000	200/500
D(53457)	Módulo de flexão (10 <sup>4</sup> Kgf/cm <sup>2</sup> )	0,06-0,5	0,5-1,0	0,7-1,5	0,7-1,2
D256 (ASTM)	Resistência ao impacto (kg)	Não quebra	---	---	Não quebra
D785 (ASTM)	Dureza Rockwell R	10	15	65	67
<b>Térmicas</b>					
D(52612)	Condutividade térmica (10 <sup>-4</sup> cal/s cm <sup>2</sup> °C/cm)	8,0	8,0-10,0	11,0-12,4	11,0
D(52328)	Expansão térmica linear (10 <sup>-5</sup> cm/°C)	20	15	14	15

Fonte: Coutinho, Mello e Maria (2003)

Aplicações industriais diversas (como acoplamentos, trilhos de máquinas, guia para correntes, isoladores de ruído, mancais, pistões, polias, rolamentos, roscas sem fim, silenciadores, apoios, batentes e válvulas) podem ser desenvolvidas com esse material (BRASKEM, 2013).

Ao revestir a caçamba de um caminhão com uma chapa única de PEUAPM (sem a necessidade de emendas) amplia-se a superfície lisa do revestimento, permitindo melhor aproveitamento da propriedade antiaderente (WIEBECK; HARADA, 2005).

A utilização de chapas de PEUAPM na construção de defensas marítimas garante um atracamento suave e seguro de navios e embarcações, sem que tais

navios (embarcações) e a estrutura dos portos sejam danificados (WIEBECK; HARADA, 2005).

As indústrias de mineração são grandes consumidoras de PEUAPM para recobrimento de vagões para transporte de minério e na confecção de rolos de esteiras transportadoras. Em geral, trabalham com esteiras muito longas e qualquer parada para manutenção é crítica para os resultados do negócio (WIEBECK; HARADA, 2005). Esses exemplos de aplicações podem ser vistos na Figura 3.2.

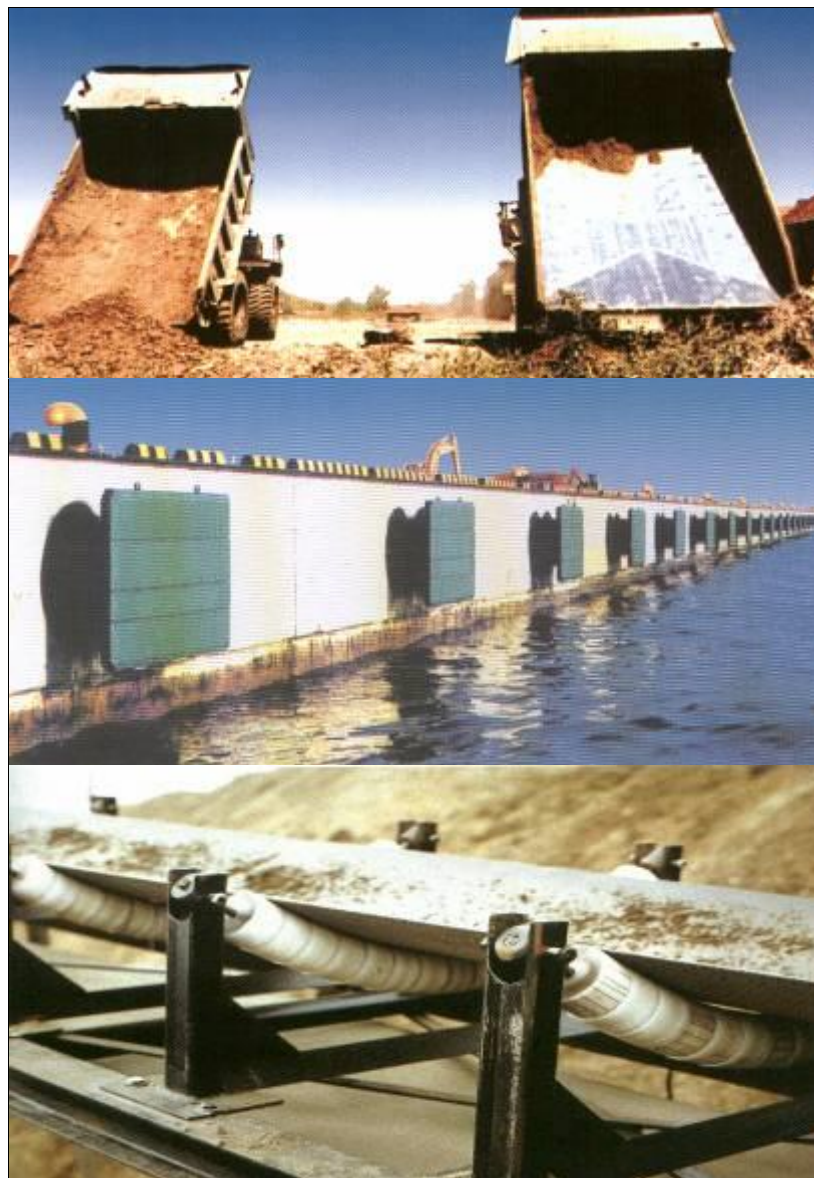


Figura 3.2. Revestimento de PEUAPM em Caçambas, Defensas Marítimas e Rolos de Esteiras Transportadoras

Fonte: Braskem (2013)

### 3.2 PROPRIEDADES DO PEUAPM

A massa molar extremamente elevada proporciona a esse plástico de engenharia, além de excelentes propriedades mecânicas, uma viscosidade tão alta no estado fundido que o índice de fluidez (190° C / 21,6 kg) aproxima-se de zero. Destacam-se como principais qualidades a alta resistência ao desgaste por abrasão, a alta resistência ao impacto e o baixíssimo coeficiente de atrito. A resistência à abrasão do PEUAPM é maior do que a maioria dos termoplásticos e superior aos materiais comumente utilizados na confecção de silos, containeres e equipamentos que sofrem muito desgaste quando estão em operação (WIEBECK; HARADA, 2005) (Figura 3.3.).

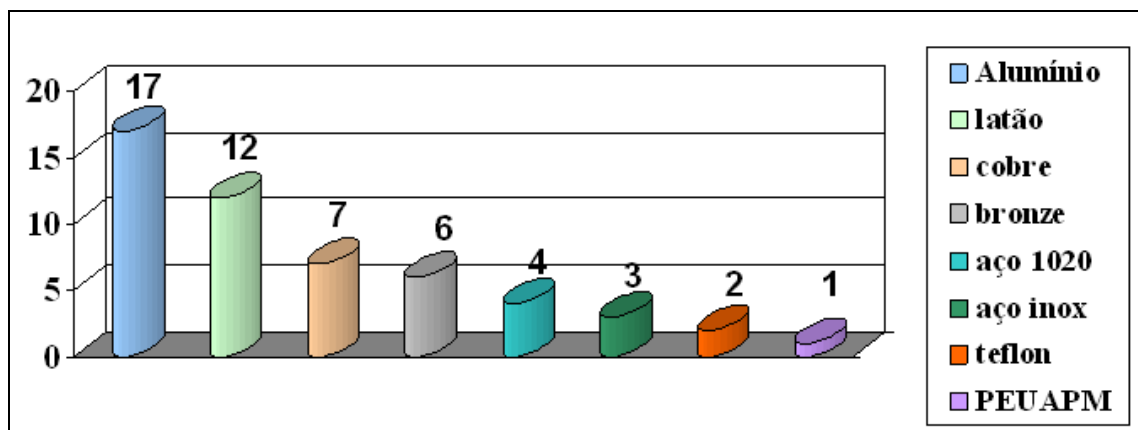


Figura 3.3. Desgaste por abrasão (mm) do PEUAPM em relação a outros materiais

Fonte: Braskem (2013)

No PEUAPM, à medida que se aumenta o peso molecular, melhora-se a resistência ao desgaste por abrasão, ao passo que a resistência ao impacto é diminuída. Possui ainda baixo coeficiente de atrito estático e dinâmico (KURTZ, 2009).

Combinações das propriedades mecânicas requeridas e as condições de processamento definem o tipo de produto a ser usado.

Quanto às condições de processamento, os PEUAPM são preparados semi-acabados em forma de chapas ou perfis, respectivamente por meio de moldagem por compressão e extrusão RAM (extrusão acionada por um pistão hidráulico). Na maioria dos casos, esses semi-acabados são submetidos aos processos de usinagem por torno, fresa ou plaina, corte por serra ou guilhotina para transformá-los

em peças acabadas que serão utilizadas nas mais diversas aplicações do material (WIEBECK; HARADA, 2005).

Para a produção de peças técnicas mais complexas e com insertos metálicos ou elastoméricos, o PEUAPM pode ser processado também através de um processo denominado moldagem por compressão a frio. Este processo consiste em prensar o PEUAPM a frio criando uma pré-forma. Esta pré-forma recebe o inserto e depois é levada para sinterização sob pressão e temperatura controlada. O processo permite a fabricação de peças de formas complexas a um custo competitivo (BITTENCOURT, 2008).

O PEUAPM também, quando dissolvido em óleo parafínico ou naftênico, pode ser usado na confecção de lâminas ou filmes (folhas plásticas e separadores de bateria para a indústria automobilística) ou fibras de alta performance (coletes e capacetes à prova de balas e amarras de plataformas de exploração de petróleo) (BRASKEM, 2013).

Não é possível processar o PEUAPM por métodos convencionais de injeção, sopro ou extrusão, pois esse material não escoava mesmo quando acima da temperatura de fusão (WIEBECK; HARADA, 2005).

### **3.2.1 Propriedades Físicas**

O PEUAPM possui propriedades bem diferenciadas em relação aos polietilenos convencionais e que o classificam como um plástico de engenharia. Isto se deve à maior quantidade de moléculas de ligação interlamelares, proporcionada pelo seu alto peso molecular e que ocasiona uma redução do grau de cristalinidade (KURTZ, 2009).

Essas cadeias possuem energia interna suficiente para lhe proporcionar mobilidade em temperaturas elevadas. Com isso, diversas estruturas podem ser geradas dentro de uma mesma molécula sob diferentes condições de resfriamento. Estruturas cristalinas de cadeias dobradas e lamelares estão envoltas por regiões amorfas e interconectadas por “pontes” ou moléculas de ligação entre as lamelas cristalinas (tie molecules) (Figura 3.4.) (KURTZ, 2009).

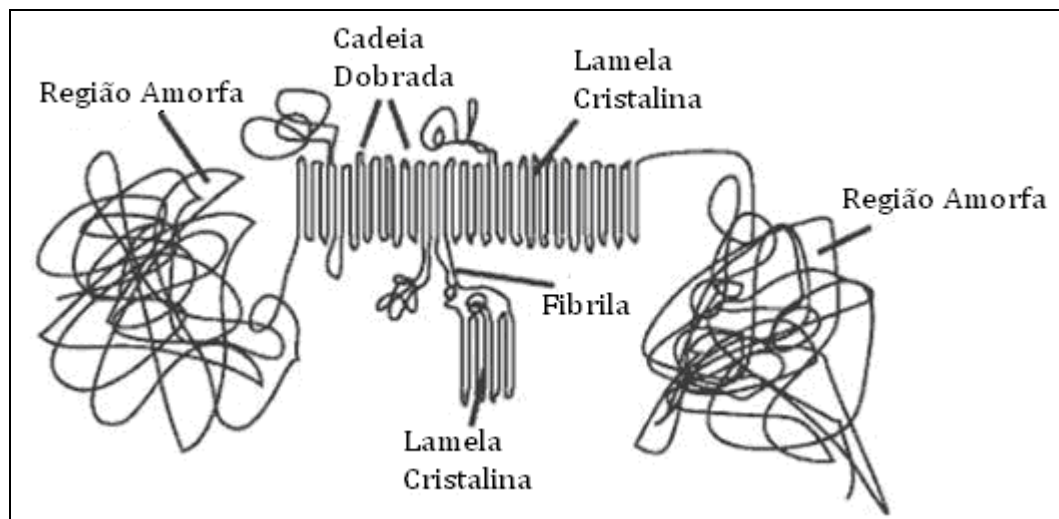


Figura 3.4. Morfologia Característica de PEUAPM

Fonte: Kurtz (2009)

As características diferenciadas do PEUAPM em relação aos polietilenos convencionais estão justamente na quantidade de moléculas de ligação existentes. Essas estão em grandes quantidades e formam emaranhados que amarram a estrutura e propiciam uma melhora significativa nas suas propriedades mecânicas fazendo com que esse tipo específico de polietileno deixe de ser tratado como plástico de uso geral (commodity) para se tornar um plástico de engenharia. A Figura 3.5. mostra essas estruturas comparando com um PEAD comum (BAJARIA; BELLARE, 1998).

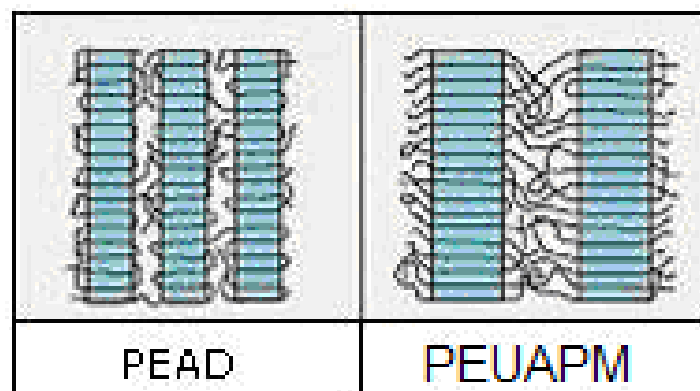


Figura 3.5. Comparação entre moléculas de Polietilenos

Fonte: Bajarria e Bellare (1998)

A massa de lamelas cristalinas dentro de um sólido semi-cristalino é geralmente vista como meramente contígua (Figura 3.6.), no entanto os limites



interesferulíticos são mantidos juntos por laços moleculares embutidos em lamelas vizinhas (SURYANARAYANA, 2001).

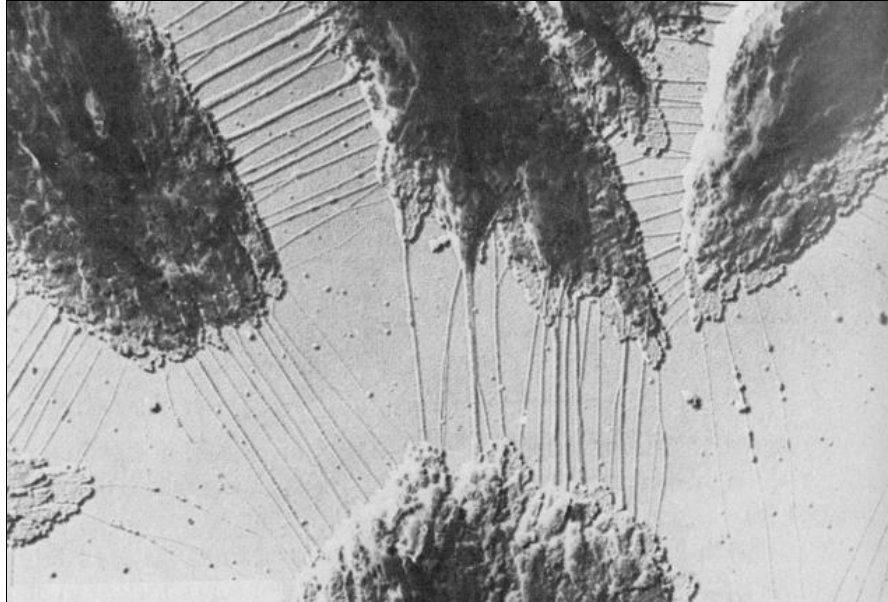


Figura 3.6. Ligações intercristalinas entre as bordas laterais das lamelas  
Fonte: Santos, Bittencourt e Calumby (2007)

Com isto, o PEUAPM apresenta um grau de cristalinidade médio de 45 %, comparado a 70 % de cristalinidade do PEAD e ambos com a mesma temperatura de fusão de 133° C (BAJARIA; BELLARE, 1998).

O PEUAPM é produzido e comercializado na forma de pó, em produtos que variam de acordo com o peso molecular e o tamanho médio de partículas. O peso molecular pode ser baixo (3 milhões de g/mol), médio (5 milhões de g/mol) ou alto (7 a 10 milhões de g/mol), e os produtos com estes diferentes pesos moleculares podem ser obtidos com partículas pequenas (diâmetro médio de partículas em torno de 130  $\mu\text{m}$ ), ou partículas grandes (diâmetro médio de partículas em torno de 190  $\mu\text{m}$ ). Existem diversos métodos de caracterização que podem ser utilizados para medir o peso molecular de polímeros, entretanto, a maioria é muito complicada para ser usada como um controle de qualidade durante a produção do PEUAPM. Neste caso, o método mais usado é o de viscosimetria, que mede a Viscosidade Intrínseca ou IV do material (ASTM D 4020 ou ISO 1628-3). Entretanto, este método apresenta algumas limitações, principalmente quando torna-se necessário correlacionar a estrutura do polímero com suas propriedades mecânicas, pois o IV apresenta apenas o valor médio do peso molecular do material. Neste caso, o melhor método

para se medir a completa distribuição de peso molecular é o GPC – Cromatografia de Permeação em Gel ou SEC - Cromatografia por Exclusão de Tamanho. O uso desta técnica exige uma preparação especial da amostra e colunas específicas. Na Figura 3.7. está uma curva típica de GPC para PEUAPM.

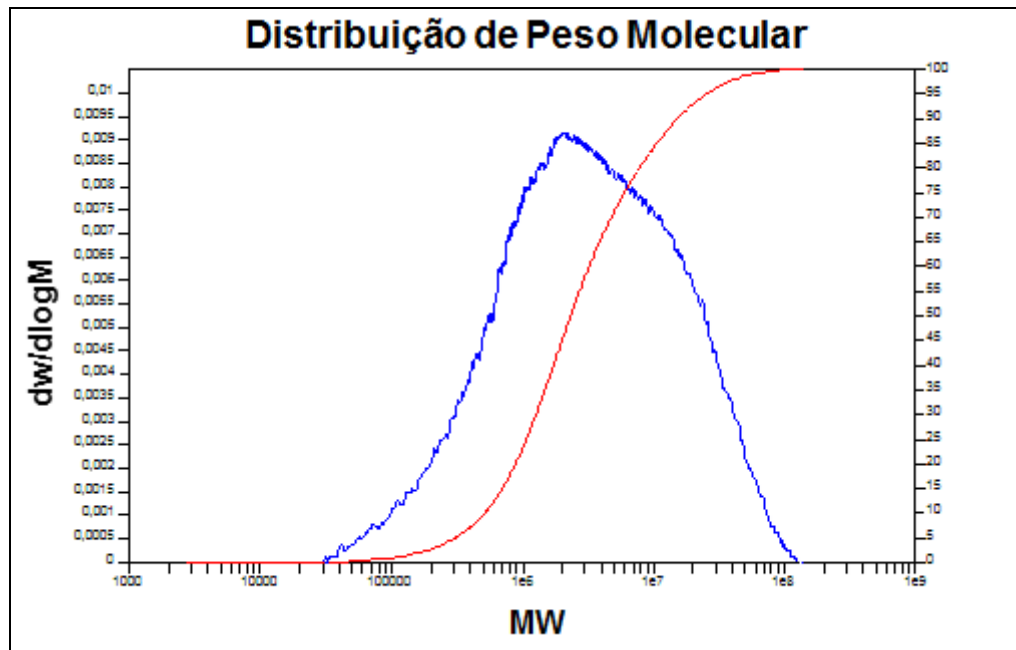


Figura 3.7. Curva típica de distribuição de peso molecular (DPM) para um PEUAPM de Peso Molecular de  $5,5 \times 10^6$  g/mol

Fonte: Laboratório CTI Braskem (2013)

Um ensaio alternativo para medição indireta do peso molecular do PEUAPM é o ensaio de Tensão Elongacional, mais conhecido por "ZST". Este método é muito utilizado para medição do peso molecular em peças moldadas, devido à dificuldade de dissolução das mesmas, para realização dos métodos padrões como IV e GPC. É um ensaio semelhante ao de fluência e determina a tensão elongacional como uma característica da viscosidade do fundido, onde é possível correlacionar esta viscosidade com o peso molecular do material. A tensão elongacional é a tensão de tração (força dividida pela área da secção paralela do corpo de prova) requerida para alongar o corpo de prova em 600% num banho de óleo quente a 150° C por 10 minutos (SANTOS; BITTENCOURT; CALUMBY, 2007). Este método é baseado na premissa de que a tensão elongacional do polímero é uma função do seu peso molecular e segue a norma ISO 11542-2 (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 1998).

### 3.2.2 Propriedades Mecânicas

Wang e colaboradores estudaram a influência do peso molecular sobre o comportamento mecânico de PEUAPM utilizando polietilenos com pesos moleculares variados e mantendo-se constantes as condições de processamento (WANG; NAKANISHI; HIBI, 1993). Os autores constataram que um aumento no peso molecular produz melhorias nas propriedades mecânicas do polímero.

De acordo com Wang, as propriedades mecânicas do PEUAPM são influenciadas pelo:

- a) Balanço entre regiões cristalinas e amorfas, isto é, cristalinidade;
- b) Número de conexões entre regiões cristalinas, isto é, número de ligações moleculares que é inversamente proporcional à espessura do cristalito;
- c) Número e natureza de conexões dentro das regiões amorfas, isto é, o grau de emaranhados mecânicos e reticulados.

Wang afirma ser o módulo de elasticidade à tração e o limite de escoamento, significativamente sensíveis a mudanças na cristalinidade e na orientação do cristalito. O módulo de elasticidade e a cristalinidade aumentam de modo linear. Destaca-se que o aumento do módulo de elasticidade sem o aumento proporcional do limite de resistência torna o desgaste superficial do PEUAPM, mais provável (WANG; NAKANISHI; HIBI, 1993).

As menores unidades cristalinas, lamelas, são planares e consistem de cadeias perpendiculares ao plano da cadeia principal e dobradas em zig-zag, para cada 5 a 15 nm, embora haja defeitos que são pouco frequentes (MARK et al., 1996).

#### 3.2.2.1 Resistência ao Impacto Charpy

Uma importante propriedade do PEUAPM é a sua elevada resistência ao impacto quando comparado com outros materiais (Figura 3.8.).

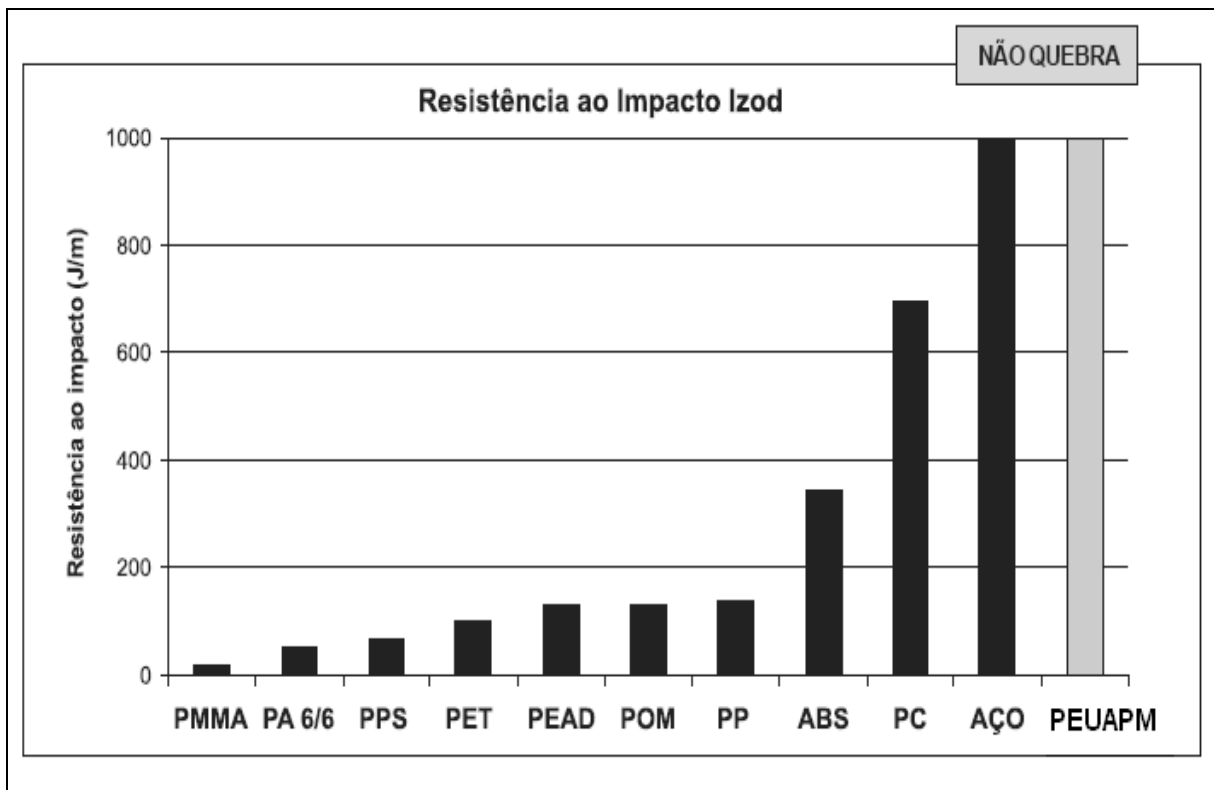


Figura 3.8. Resistência ao impacto (ASTM D 256 – IZOD mono entalhado): PEUAPM versus outros materiais

Fonte: Harper (1999)

No teste de impacto IZOD, de acordo com a norma ASTM D 256, a amostra de PEUAPM simplesmente não quebra, impossibilitando a medida desta propriedade. Por esta razão, torna-se necessário produzir dois pontos frágeis (dois entalhes) na peça a ser testada, conforme descrito na norma ISO 11542-2 (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 1998).

Devido a sua baixa temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) que é próximo de  $-120^\circ\text{C}$ , o PEUAPM mantém sua excelente propriedade de resistência ao impacto, o que o torna adequado para aplicações que requeiram uso contínuo em baixas temperaturas (SUZUKI, 2009).

A Figura 3.9. apresenta duas curvas de produtos com diferentes pesos moleculares em torno de 3 e 8 milhões de g/mol, respectivamente.

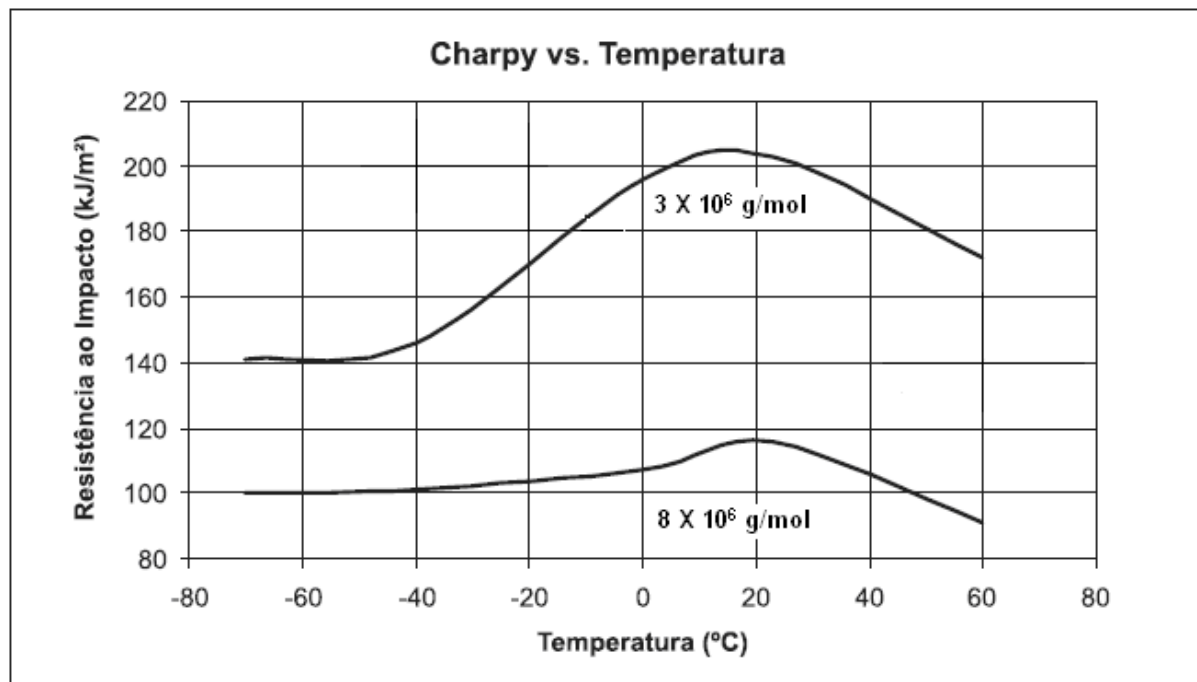


Figura 3.9. Resistência ao Impacto Charpy (duplo-entalhe) em função da temperatura do PEUAPM com diferentes pesos moleculares ( $3 \times 10^6$  g/mol e  $8 \times 10^6$  g/mol) – medido de acordo com a norma ISO 11542-2

Fonte: Calumby (2008)

Observa-se que o de menor peso molecular apresenta uma resistência ao impacto Charpy superior ao de maior peso molecular, ou seja, com um maior peso molecular tem-se um maior número de pontos de ligação entre os emaranhados das moléculas, o que gera maior fragilidade do material.

### 3.2.2.2 Resistência ao Desgaste por Abrasão

Outra importante propriedade do PEUAPM é sua resistência ao desgaste por abrasão. A Figura 3.10. compara o desgaste de uma peça de PEUAPM em comparação com outros materiais, onde é possível observar que sua resistência ao desgaste é superior a vários outros materiais, inclusive ao aço inoxidável, ou seja, o índice de abrasão é menor (ABNT, 2005).

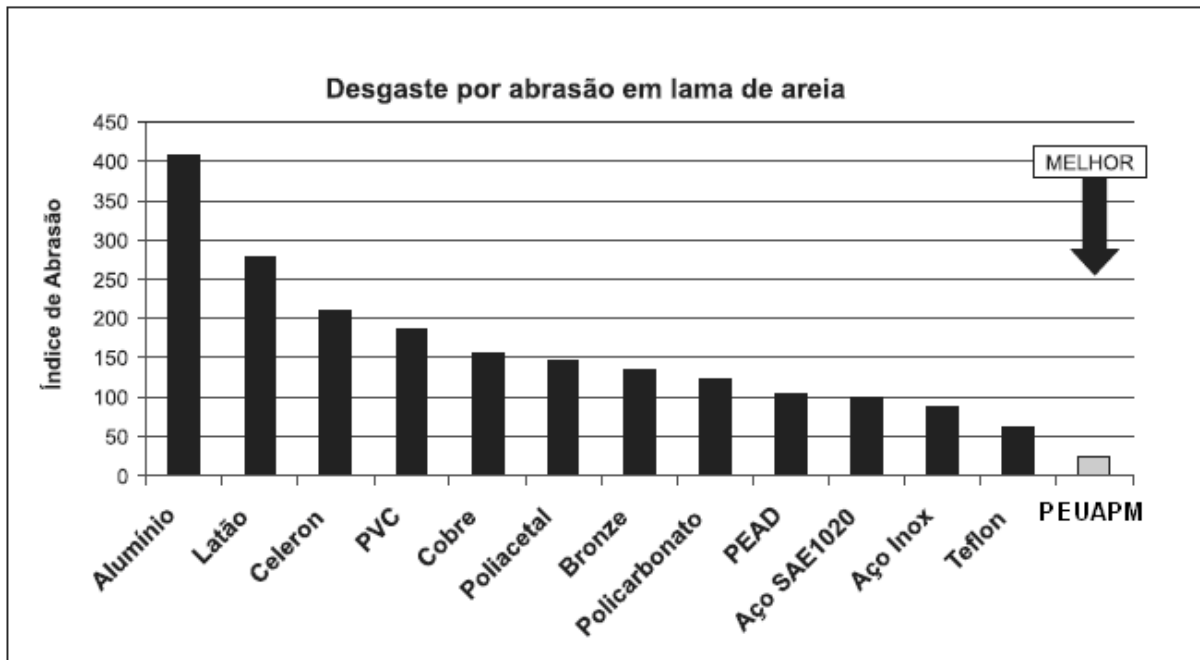


Figura 3.10. Resistência ao desgaste por abrasão relativa do PEUAPM em comparação com diversos outros materiais pelo Método de abrasão em lama de areia, considerando o Aço SAE 1020 como referência (valor menor = menor desgaste)

Fonte: ABNT (2005)

Esta característica é muito importante em aplicações nas quais o PEUAPM pode substituir ou revestir metal onde é necessária uma elevada resistência ao desgaste. Neste caso o PEUAPM ainda apresenta a vantagem de ser um material mais leve que o metal.

### 3.2.2.3 Coeficiente de Fricção

O PEUAPM é um material muito utilizado em aplicações onde se tem movimento e se requer um “escorregamento” entre as peças. Comparado com outros materiais, o PEUAPM apresenta excelente desempenho devido ao seu baixíssimo coeficiente de fricção, atuando inclusive, como um material auto-lubrificante (Figura 3.11.) (ASTM INTERNATIONAL, 1988).

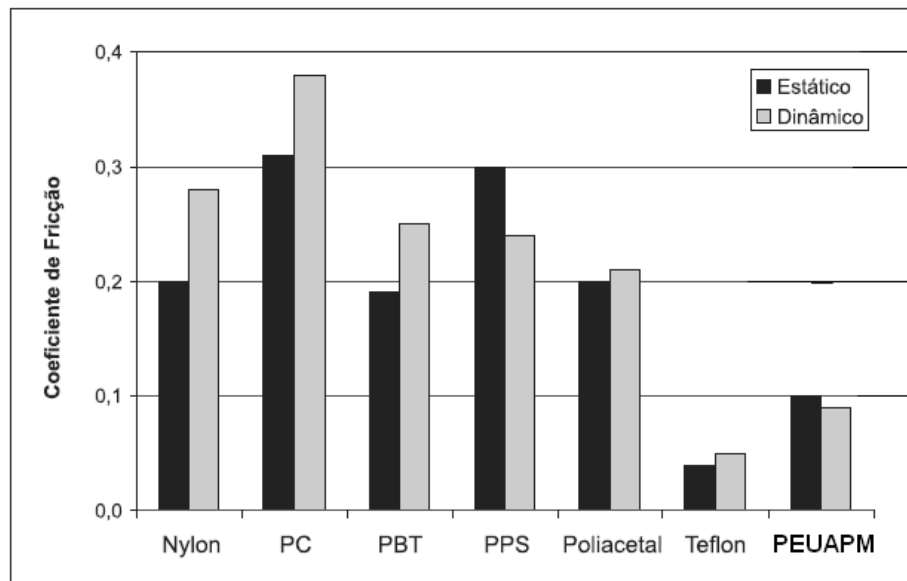


Figura 3.11. Coeficiente de Fricção Estático e Dinâmico do PEUAPM em comparação com outros materiais

Fonte: ASTM International (1988)

Na indústria de alimentos, existe uma grande vantagem ao utilizarem-se perfis de PEUAPM em peças de máquinas onde há movimento, pois é possível evitar o uso de graxa que pode contaminar a produção.

Existem outras aplicações em que se tira vantagem desta propriedade do PEUAPM assim como da sua resistência ao desgaste por abrasão como, por exemplo, em revestimentos de caminhões na construção civil, onde o uso do PEUAPM resulta em maior produtividade durante a descarga.

À medida que se aumenta o peso molecular do PEUAPM melhora-se a resistência ao desgaste por abrasão, a resistência do fundido, a elasticidade, a tensão e o alongamento na ruptura e a resistência ao intemperismo (MANO, 1991). Entretanto, diminui a resistência ao impacto e dificulta a extensibilidade do fundido e a sua processabilidade (COUGHLAN; HUG, 2008).

Além destas, outras propriedades se destacam no PEUAPM, como alta resistência química e ao stress cracking, alta resistência à corrosão, isolamento acústico, neutralidade química e fisiológica (aplicações em contato com alimentos), manutenção das propriedades a baixas temperaturas e não absorção de umidade (COUGHLAN; HUG, 2008).

A Figura 3.12. representa a propriedade de resistência química do PEUAPM comparado com diferentes materiais.

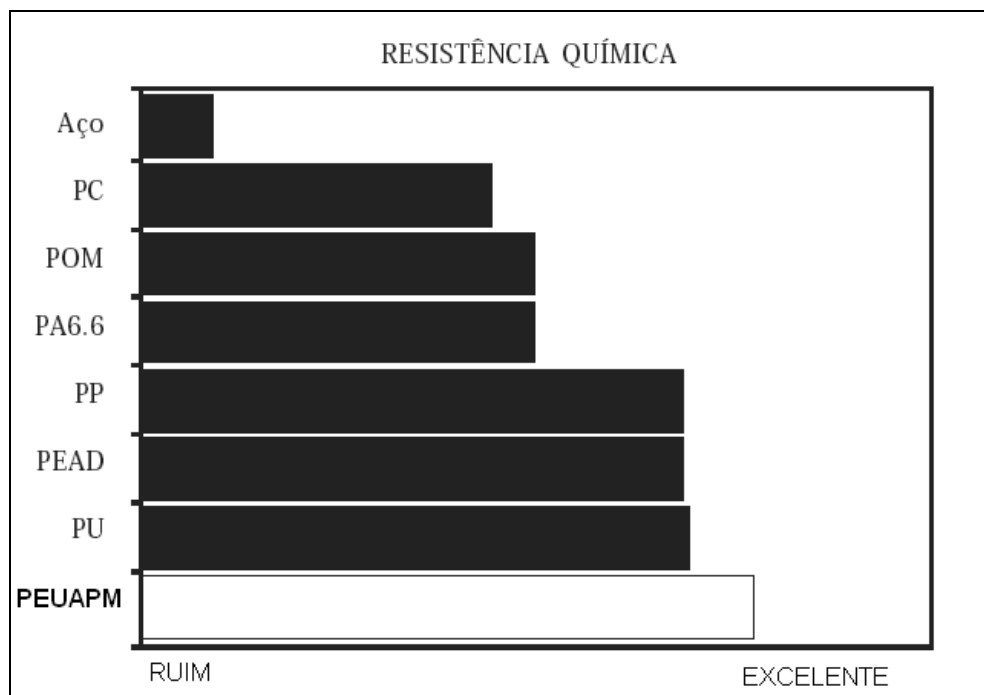


Figura 3.12. Alta resistência química do PEUAPM comparada com outros materiais  
 Fonte: (COUGHLAN; HUG, 2008)

O PEUAPM é um material polimérico quase totalmente inerte, o que faz com que seja indicado para uso em praticamente todos os tipos de ambientes agressivos ou corrosivos sob temperaturas moderadas.

Mesmo em temperaturas elevadas, só é atacado por solventes aromáticos ou halogenados e por oxidantes fortes, como ácido nítrico, mas não se recomenda sua exposição contínua a temperaturas acima de 80° C, sob o risco de perda de suas propriedades (COUTINHO; MELLO; MARIA, 2003).

### 3.3 CRISTALINIDADE E MORFOLOGIA

Uma molécula de polietileno de ultra alto peso molecular consiste de numerosas unidades de repetição de monômeros de etileno. A estrutura principal da molécula é a ligação covalente C-C. No estado sólido, moléculas de PEUAPM são arranjadas nas regiões ordenadas e desordenadas, ou seja, região cristalina e amorfa. Na região cristalina, as cadeias são orientadas com a cadeia central, ou seja, direção C-C orientada perpendicularmente em relação à conformação da cadeia da interface. A área dobrada da interface é significativamente maior que o comprimento da cadeia dobrada, a qual leva a forma lamelar característica para



cada cristalito. Na região amorfa não existe conformação regular da cadeia molecular, mas cadeias adjacentes são interconectadas através de ligações secundárias e, ocasionalmente, ligações cruzadas. Conexões entre regiões cristalina e amorfa são possíveis através de ligações moleculares (WANG et al., 1998).

A morfologia cristalina do PEUAPM pode ser visualizada através de microscopia eletrônica de transmissão (MET), o que pode aumentar o polímero até 16.000 vezes. A ultramicrotomia é a técnica mais utilizada na preparação de amostras. Devido às características e princípio de operação do equipamento, este é empregado apenas no preparo de amostras em que danos na microestrutura durante o corte de amostras não compromete a análise. Uma fatia ultrafina (100 nm) é corada com acetato de uranila (meio de contraste). Este procedimento faz com que as regiões amorfas fiquem cinza na micrografia. As lamelas, que são impermeáveis para o agente de contraste, aparecem como linhas brancas com um contorno escuro. Assim na micrografia da Figura 3.13. pode-se verificar uma rede interligada de regiões amorfas e cristalinas (KURTZ, 2009).

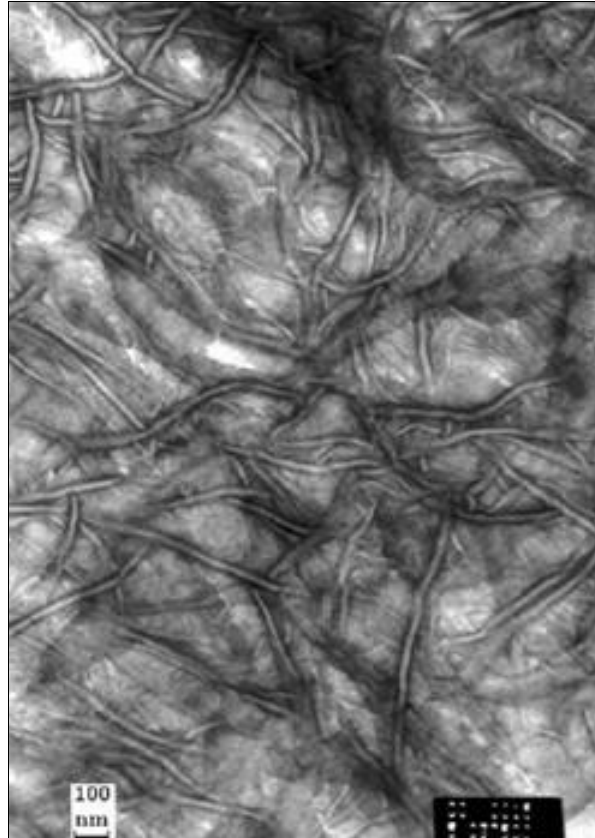


Figura 3.13. Micrografia MET de PEUAPM mostrando regiões amorfas e cristalinas (lamelas)  
Fonte: Kurtz (2009)

O peso molecular e a história térmica a que o PEUAPM foi submetido durante seu processamento influenciam diretamente na cristalização do material (SURYANARAYANA, 2001). Como pode ser observado na Tabela 3.2., o PEUAPM recém-polimerizado (antes de qualquer processamento a quente) apresenta temperatura de fusão e cristalinidade ( $T_{f1}$  e  $X_{c1}$ ) maior que o material após processamento ( $T_{f2}$  e  $X_{c2}$ ) (SIMANKE, 2006).

Tabela 3.2. Caracterização térmica de amostras de PEUAPM

	<b>IV (dl/g)</b>	<b><math>T_{f1}</math> (°C)</b>	<b><math>X_{c1}</math> (%)</b>	<b><math>T_c</math> (°C)</b>	<b><math>T_{f2}</math> (°C)</b>	<b><math>X_{c2}</math> (%)</b>
A	19,5	142	74	117	133	57
B	39,7	143	73	119	135	50

Fonte: Simanke (2006)

Estes valores de temperatura de fusão mais altos têm sido atribuídos, por alguns autores, à formação de cristais de cadeias estendidas durante a polimerização. Outros atribuem à formação de cristais de cadeias dobradas metaestáveis durante este período, as quais se reorganizam antes da fusão (SIMANKE, 2006).

Depois da fusão e recristalização, a densidade de emaranhados do polímero aumenta e, como consequência, a mobilidade das cadeias diminui dificultando a cristalização e o engrossamento lamelar, dando origem a uma morfologia diferente (SIMANKE, 2006).

As condições de polimerização têm grande influência na morfologia e nas propriedades do PEUAPM. Atividades catalíticas mais baixas favorecem a formação da morfologia mostrada na Figura 3.14. (imagem a). O tipo de morfologia mostrada na Figura 3.14. (imagem b), com nódulos ligados através de micro-fibrilas, é geralmente observado em processos de polimerização com alta atividade catalítica. (SIMANKE, 2006).

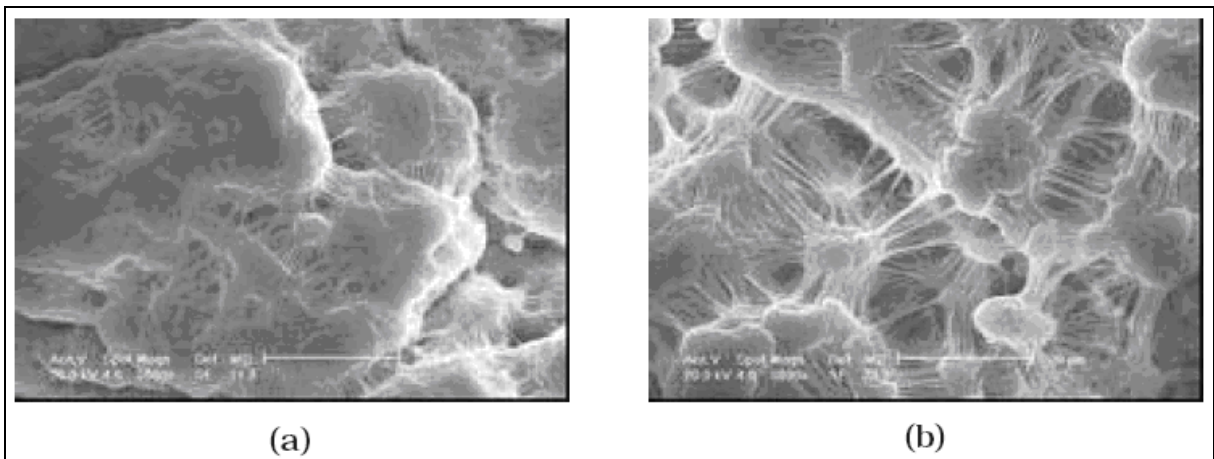


Figura 3.14. Micrografias obtidas por Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) com aumento de 3.000 vezes, mostrando morfologia típica das partículas do PEUAPM

Fonte: Simanke (2006)

### 3.4 PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO DO PEUAPM

O processo de polimerização do PEUAPM emprega um catalisador Ziegler-Natta similar ao utilizado para o PEAD convencional. O processo pode ser em batelada ou contínuo. A maioria dos PEUAPM é produzida pelo processo em lama, porém tanto a polimerização em solução quanto em massa são aplicáveis. O polímero é obtido como um pó fino que pode ser extrusado ou moldado por compressão. A polimerização é efetuada em uma ou mais etapas, utilizando-se um solvente inerte tipo hidrocarboneto, como isobutano, pentano ou hexano. A pressão utilizada fica entre a pressão atmosférica e 30 kgf/cm<sup>2</sup> e a temperatura de polimerização não ultrapassa 200° C. O sistema catalítico empregado é um catalisador sólido, constituído por um composto de magnésio e um composto de titânio e utiliza como co-catalisador um triálquilalumínio (DOAK, 1986).

Esse sistema catalítico permite obter um polietileno de ultra alto peso molecular com viscosidade intrínseca na faixa de 12 a 60 dL/g, dotado de excelentes propriedades mecânicas, elevada resistência ao ataque químico, estreita distribuição granulométrica, diâmetro médio de partícula inferior a 200 µm, elevada densidade aparente, excelente processabilidade e, principalmente, elevada resistência ao impacto e ao desgaste por abrasão. O elevado peso molecular confere ao fundido uma viscosidade muito elevada, não podendo ser conformado pelos métodos convencionais. Na polimerização, o catalisador pode controlar a produtividade, a morfologia, o peso molecular, a densidade e a estereoregularidade. Além disso, o

sistema catalítico contém compostos orgânicos de alumínio, como o  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ , que auxiliam na elevação da atividade e na captura de impurezas inibidoras da reação. As condições de processo e as proporções de cada substância são responsáveis pelo altíssimo peso molecular do PEUAPM (MARINHO; NÓBREGA; NASCIMENTO, 1994).

### 3.5 PROCESSAMENTO DO PEUAPM

O PEUAPM é produzido na forma de pó e deve ser processado a elevadas temperaturas e pressões devido à sua alta viscosidade de fusão. O PEUAPM não flui como polietilenos de baixo peso molecular quando elevado acima da sua temperatura de fusão. Por este motivo, muitas técnicas de processamento de termoplásticos, tais como moldagem por injeção, extrusão com uso de parafuso ou moldagem por sopro, não são possíveis para o PEUAPM. Em vez disso, o produto semi-acabado é normalmente produzido através de moldagem por compressão ou extrusão RAM e requer uma combinação adequada de temperatura, pressão e tempo (HAN et al., 1981).

O mecanismo empregado no processamento é a auto-difusão, onde as cadeias do PEUAPM (ou segmentos de cadeia) em partículas adjacentes da resina misturam-se a um nível molecular. A cinética de difusão intergranular é promovida pela proximidade das interfaces à pressões elevadas e tem suas cadeias poliméricas termicamente ativadas à temperaturas elevadas. Assim, para processamento do PEUAPM precisamos de tempo suficiente à temperatura e pressão elevadas para que as cadeias moleculares migrem através dos limites de grão (GUL, 1997).

O Estearato de cálcio é utilizado para remover resíduos catalíticos que podem danificar potencialmente as máquinas utilizadas no processamento e também atua como um lubrificante e agente liberador do molde (EYERER; FRANK; JIN, 1985).

Junto aos limites dos grãos, podem surgir defeitos de processamento quando não for utilizada a combinação adequada de pressão, temperatura e tempo. Defeitos típicos de processamento são nítidos em uma partícula da resina em uma região não totalmente fundida em relação à sua vizinhança evidenciando a presença de defeitos de fusão (LYKINS; EVANS, 1995).

### 3.5.1 Moldagem por Compressão

Este é o processo mais comum para transformação do PEUAPM. Na moldagem por compressão a massa do polímero pré-aquecido, que pode estar na forma de folha, grânulos ou pó, é colocada no molde. O molde é aquecido e resfriado o suficiente para causar a fusão e a solidificação do polímero e em uma velocidade satisfatória para que o material flua, mesmo com sua alta viscosidade. A pressão hidráulica é aplicada sobre a placa superior ou inferior empurrando os moldes juntos.

A prensa hidráulica (Figura 3.15.) deve ter a capacidade de exercer pressão mínima de  $70 \text{ Kg/cm}^2$  sobre a área projetada da peça e a temperatura máxima deverá ser de  $220^\circ \text{ C}$  aproximadamente. O molde deverá ser dimensionado para suportar  $70 \text{ Kg/cm}^2$ , com um bom fator de segurança, e deverá estar previsto canais de aquecimento e resfriamento. Para chapas com espessuras superiores a 20 mm, deve-se ter controle de temperatura das partes superior e inferior da chapa (necessário para prevenir resfriamento prematuro na periferia que causará uma casca sólida na peça). A folga entre o macho e a fêmea de 3 a 5 mm é suficiente, visto que o PEUAPM não escoar no estado fundido. O acabamento da superfície do molde depende das necessidades da peça. Se o molde for polido é recomendado o uso de um desmoldante (estearato de cálcio pode ser utilizado para facilitar a desmoldagem). Para cálculo de quantidade de pó utilizado, deve-se levar em consideração a diferença de densidade entre o pó ( $0,40 \text{ g/cm}^3$ ) e o material fundido ( $0,95 \text{ g/cm}^3$ ). Para calcular a altura do molde usa-se o fator 2,5. Assim para produção de chapas de 20 mm de espessura devemos ter no molde uma altura de 50 mm (HAN et al., 1981).



Figura 3.15. Moldagem por Compressão de PEUAPM: Prensa capaz de produzir componentes semi-acabados com espessura de 6 a 400 mm

Fonte: Okulen (2010)

Devido à baixa condutividade térmica de PEUAPM, a duração do ciclo de moldagem irá depender da geometria da prensa e do tamanho da chapa a ser produzida e seu tempo de processamento pode durar até 24 horas. O longo tempo de moldagem é necessário para manter uniformes o aquecimento e as taxas de resfriamento na placa inteira durante todo o processo. Após a moldagem, as chapas são transformadas, através de usinagem, em barras ou outras formas pré-determinadas das peças desejadas (Figura 3.16.) (BARNETSON; HORNSBY, 1995).



Figura 3.16. Exemplos de processamento por usinagem produzindo peças de PEUAPM de formas altamente complexas e muito bem dimensionadas

Fonte: Okulen (2010)

### 3.5.2 Extrusão RAM

A extrusão RAM de polímeros é o processo pelo qual o composto polimérico de fluxo livre é sinterizado para formar um perfil maciço contínuo (Figura 3.17.). O composto particulado é alimentado à matriz alongada. Um pistão compatível com o contorno da cavidade da matriz percorre o trajeto de ida e de volta na seção de alimentação da matriz. No trajeto de ida, ele carrega uma batelada do composto, pressionando-o e comprimindo-o contra uma batelada previamente compactada, empurrado assim o tarugo compactado que acabou de ser formado dentro da parte aquecida da matriz (NARKIS; ROSENZWEIG, 1995).



Figura 3.17. Na extrusora RAM, o PEUAPM compactado é submetido à sinterização, saindo finalmente do molde na forma contínua

Fonte: Narkis e Rosenzweig (1995)

Enquanto a viscosidade do material fundido em processo normal de cisalhamento do polímero varia na faixa de  $10^4$  a  $10^6$  Pa.s, a viscosidade do composto amolecido por calor durante a Extrusão RAM normalmente atinge a faixa de  $10^9$  a  $10^{19}$  Pa.s. A viscosidade muito alta inviabiliza o processo de plastificação de rosca (plasticating screw). Alguns dos motivos, como por exemplo: sobrecarga do motor elétrico, desgaste da engrenagem de transmissão e do parafuso e a avarias,

são atribuídos à máquina, ao passo que outros, como por exemplo, degradação térmica e mecânica de cisalhamento, a “fratura do fundido” e algumas zonas não sinterizadas, são atribuídos ao polímero (NARKIS; ROSENZWEIG, 1995).

Com exceção à película externa do extrudado, a Extrusão RAM é praticamente um processo de não-cisalhamento. O extrudado passa pela máquina em regime de fluxo pistonado (plug flow). Ao término do processo, a partícula no tarugo estará envolta pelas mesmas partículas da entrada. O atributo de não-cisalhamento faz com que a Extrusão RAM seja a mais adequada para o processamento de poliméricos fundidos altamente viscosos, como por exemplo, PTFE (politetrafluoroetileno), PEUAPM (polietileno de ultra alto peso molecular), PMMA (polimetacrilato de metila) e outros polímeros com peso molecular ultra alto. Ela também é apropriada para os polímeros submetidos à ligação química cruzada durante o processamento: PPS (polisulfeto de fenileno), algumas PI (poliimidaz) e os compostos pesadamente carregados (com cargas) de vários polímeros (NARKIS; ROSENZWEIG, 1995).

### 3.5.2.1 Descrição do Processo de Extrusão RAM

A Figura 3.18. ilustra a Extrusão RAM: o composto é alimentado por mecanismo vibratório de alimentação (a) através do funil de alimentação da máquina (b) na zona de compactação da cavidade da matriz (c); o acionador hidráulico (d) impulsiona o pistão (e) para frente e para trás. No seu curso de ida, o pistão desloca o composto não compactado em (c), comprimindo-o contra o material já compactado (f). Quando o pistão recua, desloca maior quantidade de composto, preenchendo assim a zona vazia de compactação. Um anel de resfriamento (g) mantém a temperatura da zona de alimentação abaixo do ponto de amolecimento do polímero, evitando assim entupimento no funil de alimentação. O tarugo compactado (f) é forçado pelo pistão a deslizar em direção à parte aquecida da matriz (h), onde acontece a sinterização. Após o tempo necessário de residência na seção aquecida da matriz, desaparecem as marcas de porosidade e compactação entre as bateladas adjacentes formando-se um tubo contínuo. Na saída da matriz, um segundo anel de resfriamento (j) ajuda o tubo flexível a manter a forma quando ele não conta com o apoio da matriz. São necessários dispositivos adicionais de apoio (k) e de



resfriamento para evitar que perca a firmeza e dobre-se devido ao resfriamento não uniforme das partes compridas do tubo (NARKIS; ROSENZWEIG, 1995).

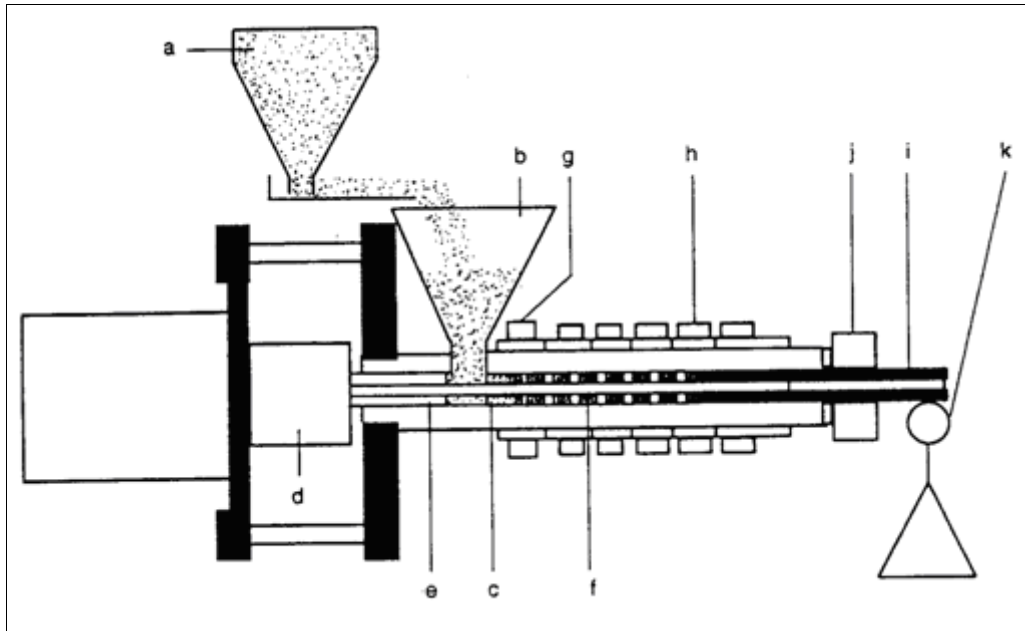


Figura 3.18. Extrusão RAM de um tubo

Onde: (a) mecanismo vibratório de alimentação

(b) funil alimentador,

(c) zona de compactação,

(d) acionador hidráulico,

(e) pistão anular,

(f) material já compactado,

(g) anel de resfriamento do funil de alimentação,

(h) elemento de aquecimento,

(i) extrudado contínuo,

(j) anel de resfriamento do extrudado,

(k) suporte de partida

Fonte: Narkis e Rosenzweig (1995)

### 3.6 PROCESSO DE MICRONIZAÇÃO

Para realização do procedimento de micronização, primeiro ocorre a redução das placas geradas por moldagem por compressão e extrusão RAM a grãos de até 5 mm através da utilização de moinho martelo (Figura 3.19.). Esse tipo de moinho consiste de um eixo girando em alta rotação e no qual ficam presos, de forma articulada, vários martelos. O material é alimentado pela parte superior e as

partículas sofrem o impacto dos martelos e são projetadas contra a superfície interna da câmara, fragmentando-se, para depois serem forçadas a passar por tela inferior que vai bitolar a granulometria da descarga (FIGUEIRA; ALMEIDA; LUZ, 2004).



Figura 3.19. Moinho Martelo

Fonte: A. Schulman Plásticos do Brasil Ltda. (2013)

Na segunda etapa é feita a micronização dos flocos até tornarem-se grãos. Os flocos passam por uma câmara de moagem onde há um par de discos afiados (Figura 3.20.). Um dos discos gira em alta velocidade enquanto outro fica estacionário (HAYES, 1993). A distância entre os discos é aproximadamente 0,5 mm.



Figura 3.20. Discos do Moinho Micronizador

Fonte: A. Schulman Plásticos do Brasil Ltda. (2013)

O material ao passar pela câmara de moagem se desintegra até se tornar grãos. Em seguida o material passa por um conjunto de peneiras, se o material estiver fora da especificação ele retorna para a câmara de moagem onde sofre um novo processo de desintegração (HAYES, 1993). O material do tamanho correto cai em um compartimento para depois ser ensacado (Figura 3.21.).

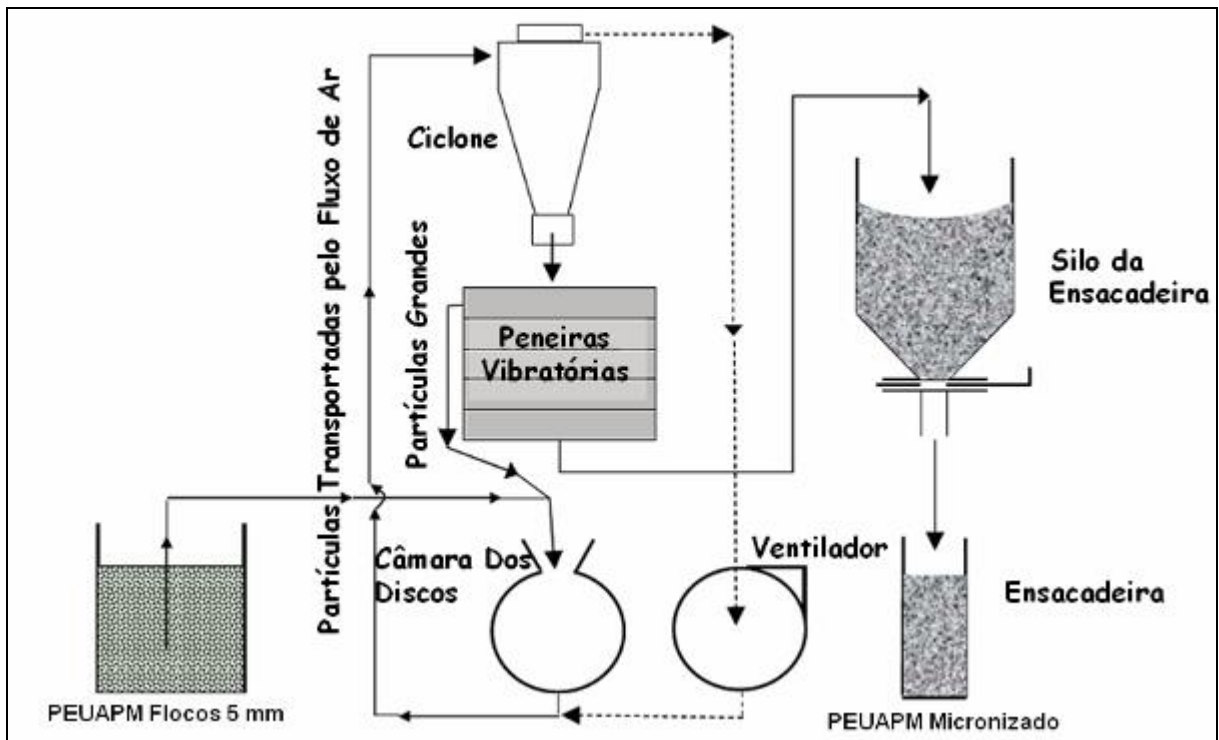


Figura 3.21. Fluxograma do processo do Moinho Micronizador

Fonte: A. Schulman Plásticos do Brasil Ltda. (2013)

Aplicações que requerem alta resistência ao impacto ou altíssima resistência à abrasão – peças técnicas, chapas, tarugos e perfis processados por extrusão RAM ou por moldagem por compressão requerem uma faixa de granulometria com Dp 50 de 190  $\mu\text{m}$ .

Aplicações que requerem alta resistência ao impacto ou altíssima resistência à abrasão e uso de pigmentos e/ou aditivos – peças técnicas, chapas, tarugos e perfis processados por extrusão RAM ou por moldagem por compressão requerem uma faixa de granulometria com Dp 50 de 130  $\mu\text{m}$  (BRASKEM, 2013).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

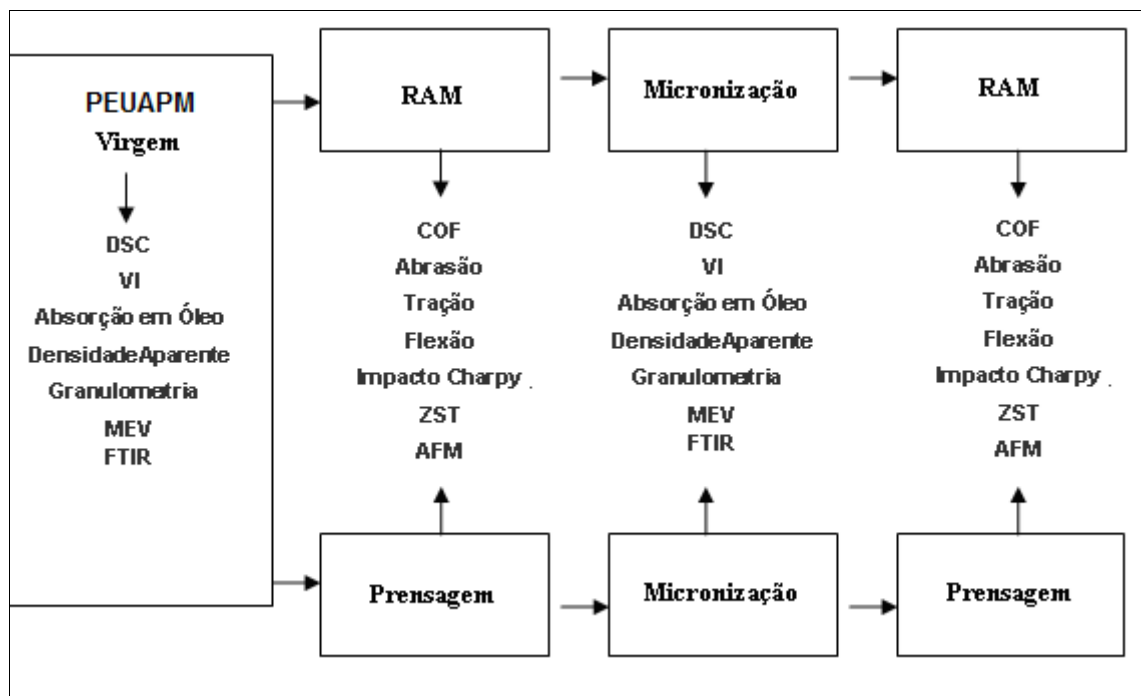
O objetivo desse trabalho foi estudar as propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas do PEUAPM antes e após o seu reprocessamento, através das técnicas de moldagem por compressão e extrusão RAM, com o intuito de verificar se seria possível a reutilização desse material na indústria.

O material utilizado foi o grade de UTEC 6540 produzido pela Braskem S. A. que é utilizado em aplicações que requerem altíssima resistência à abrasão, como peças técnicas, chapas, tarugos e perfis processados por extrusão RAM e por moldagem por compressão.

As análises foram realizadas no Centro de Tecnologia e Inovação (CTI) da Braskem S.A.

O processo de micronização das placas obtidas por moldagem por compressão e extrusão RAM foi realizado por A. Schulman Plásticos do Brasil LTDA.

O fluxograma do Quadro 4.1 ilustra como foram realizados os passos das análises.



Quadro 4.1 Fluxograma das Análises do PEUAPM

Fonte: o autor (2013)

#### 4.1 ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO E DESEMPENHO

Para comparar as propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas do PEUAPM virgem em relação ao produto micronizado, oriundo da moldagem por compressão e da extrusão RAM, foram realizadas as análises de:

- a) DSC
- b) VI
- c) Absorção em Óleo
- d) Densidade Aparente
- e) Granulometria
- f) MEV
- g) FTIR

Para comparar as placas oriundas de extrusão RAM e moldagem por compressão do produto virgem com as placas processadas pelas duas técnicas utilizando o produto micronizado, foram realizadas as análises de:

- a) COF
- b) Abrasão
- c) Tração
- d) Flexão
- e) Impacto Charpy
- f) ZST
- g) AFM

##### **4.1.1 Espectrometria de Transformada de Fourier por Raios Infra-Vermelhos (FTIR) e Raman (FT-Raman)**

Para realização das análises foi utilizado um Espectrofotômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) marca Thermo Nicolet, modelo Nexus 470 no intervalo de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  – IR médio. A maior parte dos estudos em IR referem-se à região média (MIR), onde se localizam as frequências vibracionais fundamentais, que correspondem às transições vibracionais entre o nível de energia vibracional fundamental ( $\nu=0$ ) e o primeiro nível vibracional excitado ( $\nu=1$ ). A região de 400 a 1800  $\text{cm}^{-1}$  é conhecida como a região da impressão digital do espectro IR, pois é nessa região que aparecem a maior parte das frequências

vibracionais fundamentais ( $\Delta\nu=1$ ) (CANEVAROLO JR., 2004). Os espectros foram obtidos após confecção de filme em prensa hidráulica (175° C) e lidos com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ , 32 scans e modo transmitância.

#### 4.1.2 Coeficiente de Fricção

Para obter o coeficiente de fricção (COF), foi utilizada a máquina universal de ensaios mecânicos INSTRON modelo 5581 (Figura 4.1.), com célula de carga de 100 N, conforme a norma internacional ASTM D 1894 (ASTM INTERNACIONAL, 2011). O método baseia-se na medida direta da força de resistência ao movimento de um bloco por uma célula de carga calibrada. O software calcula o COF estático e dinâmico instantaneamente, à medida que ocorre o movimento. O COF é plotado no gráfico pela divisão da força medida pelo peso do bloco. A medida do corpo de prova utilizado no ensaio é de 60 mm X 60 mm X 3,2 mm (Comprimento X Largura X Espessura).

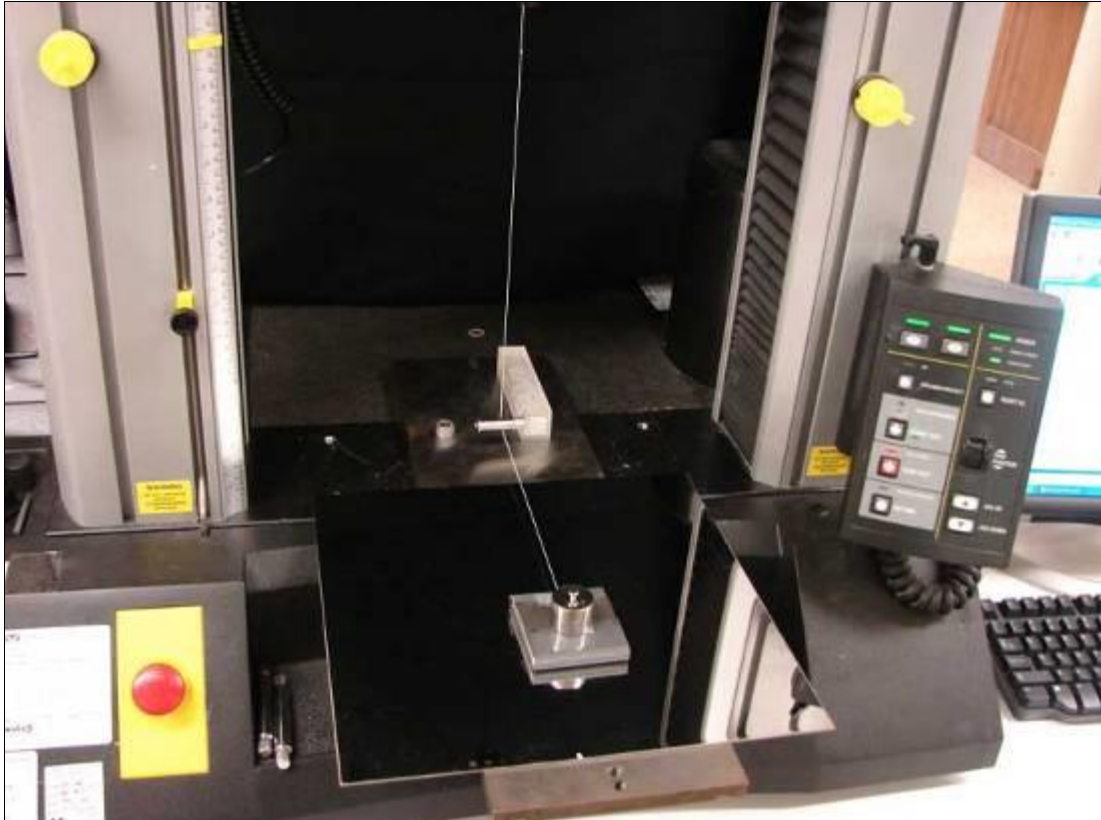


Figura 4.1. Equipamento de ensaios universal INSTRON modelo 5581

Fonte: o autor (2013)

#### 4.1.3 Determinação da Massa Molar Viscosimétrica - ASTM D 4020

Este método se baseia na determinação do tempo de escoamento do solvente puro e de uma solução diluída de polímero em um viscosímetro capilar do tipo Ubbelohde. Com esses dados, mais a concentração da solução e as constantes do viscosímetro, calculam-se viscosidade intrínseca e o peso molecular do polímero. As constantes do viscosímetro levam em consideração correções nos tempos de escoamento devidas ao efeito da energia cinética do fluido.

Para realização da análise deve-se pesar aproximadamente 0,00250 g da amostra, utilizando uma balança analítica com precisão de 0,00001 g, em um vial de 40 mL usando a correlação de concentração da solução de 0,01 g/dL (para um volume fixo de 20 mL de decalina (decahidro-naftaleno). Adicionar 20 mL de decalina ao vial de 40 mL e colocar na estufa a 140° C sob rotação (tombamento) por 1h.

A solução obtida é analisada em um viscosímetro Ubbelohde de capacidade de 15 a 20 mL e diâmetro interno 0,63 mm, mantido em um banho termostático D 20 KP Lauda e o módulo de controle PVS 1 Lauda.

A viscosidade intrínseca ( $\eta$ ) é medida usando software Winvisco, da Schoot. A massa molar viscosimétrica média foi então calculada a partir da equação de Mark-Houwink:

$$[\eta] = K \cdot Mv^a$$

Onde:  $[\eta]$  - viscosidade intrínseca;

K e a - são constantes que dependem da temperatura, do tipo de polímero e do solvente utilizado. O valor de "K" e "a" usado no cálculo foi  $6,77 \times 10^{-4}$  e 0,67, respectivamente e Mv é a massa molar viscosimétrica média. (ASTM INTERNATIONAL, 2011).

#### 4.1.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) - ASTM D 3418-03

A termoanálise consiste na detecção e medida de mudanças físicas e/ou químicas de uma amostra em função da temperatura. Uma célula contendo uma referência e a amostra em estudo é submetida a uma determinada quantidade de calor. A diferença de sinal gerada entre referência e amostra é captada pela célula e convertida em dados que serão analisados e transformados em termogramas.

As amostras em pó, contendo cada uma de  $(5,00 \pm 0,01)$  mg, foram pesadas em panela de alumínio que foi hermeticamente fechada e colocada no compartimento do equipamento de DSC, modelo 2910, TA Instruments, com um acessório de refrigeração (RCS) acoplado. Os ensaios foram conduzidos em atmosfera de nitrogênio, em uma vazão de 80 mL/min. Na primeira corrida, com intuito de eliminar a história térmica dos materiais, as amostras foram aquecidas de 30 à 180° C em uma taxa de 10° C/min, e mantidas em uma isoterma por 5 minutos para garantir a completa fusão do material. Determinou-se a temperatura de fusão ( $T_{m1}$ ) e o grau de cristalinidade ( $X_{c1}$ ) de cada amostra. As amostras foram então resfriadas até 30° C, a uma taxa de 10° C/min, determinando-se assim a temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e submetidas a uma segunda corrida de aquecimento a uma taxa de 10° C/min obtendo-se a temperatura de fusão ( $T_{m2}$ ). O valor de  $\Delta H$  (entalpia de fusão) foi obtido através das áreas dos picos de fusão em cada corrida. O grau de cristalinidade ( $X_c$ ) foi calculado pela razão entre o valor de  $\Delta H$  de cada amostra e a entalpia de fusão do polímero 100% cristalino, sendo adotado o valor de  $286,18 \text{ J.g}^{-1}$ , normalmente utilizado para polietileno (SPERLING, 1986).

#### **4.1.5 Densidade Aparente (Dap) - ASTM D 1895 - Método A**

Este método foi utilizado para medir a densidade aparente de PEUAPM na forma particulada (pó). Pode ser definida como sendo uma medida de massa por unidade de volume do material (considera o volume inter e intraparticular). Para determinação da Dap foi utilizado um Kit de densidade aparente composto de um cilindro de aço inox de  $(100,0 \pm 0,5 \text{ cm}^3)$  e um funil com capacidade de  $150 \text{ cm}^3$  e diâmetro inferior de  $(0,95 \pm 0,08) \text{ cm}$ , sendo a distância entre o funil e o cilindro de 3,8 cm. O resultado obtido é determinado pela relação entre a massa de material que preenche o cilindro e o volume deste (sem aplicação de pressão e/ou vibração).

#### **4.1.6 Análise Granulométrica - ASTM D1921**

Para determinação do tamanho das partículas das amostras foi utilizado um equipamento para análise granulométrica denominado RO-TAP, modelo Coarse, composto de 7 peneiras, tampa e fundo. Para o ensaio foi utilizada amostra de massa de  $(50,0 \pm 0,1) \text{ g}$  e peneiras de malhas 32, 42, 60, 80, 115, 170 e 250 mesh,



que correspondem a aproximadamente 500, 355, 250, 180, 125, 90 e 63  $\mu\text{m}$ , respectivamente. A amostra foi submetida à agitação no equipamento por 10 minutos, sendo ao final cada peneira com resíduo do pó pesada, obtendo-se, então, o peso do pó retido por peneira. Com os dados obtidos foi possível determinar a curva acumulativa e tamanho médio de partícula em (Dp50).

#### **4.1.7 Determinação da Porosidade por Absorção de Óleo - ISO 4608 (adaptado pela Braskem)**

Esse método consiste em correlacionar a absorção de óleo com o volume de poros da resina após centrifugação fornecendo informações da estrutura porosa dos materiais. O princípio do método é colocar uma quantidade específica de óleo naftênico sobre a amostra de PEUAPM, onde a mistura é centrifugada sob condições padronizadas, sendo então determinada a quantidade de óleo absorvida pela mesma. O tempo de centrifugação foi de 60 minutos a 3000 rpm.

#### **4.1.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

As amostras de PEUAPM foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura modelo TM 1000 Tabletop Microscope HITACHI. Esse equipamento opera com detector de elétrons retroespalhados (backscattering - BSE), energia do feixe de 15 keV e ampliação máxima de trabalho de 10.000 X. O equipamento apresenta ampliações de trabalho pré-definidas (não sendo possível obter imagens com ampliações diferentes de 20, 25, 30, 40, 50, 60, 80, 100, 120, 150, 180, 200, 400, 500, 600, 800, 1000, 1500, 1800, 2000, 2500, 3000, 4000, 5000, 6000, 7000, 8000, 9000 e 10000 vezes).

Com este MEV são obtidas imagens de topografia com contraste químico (contraste de número atômico – elementos mais pesados ficam mais claros na imagem) o que já permite obter resultados interessantes sobre a composição da amostra. O detector de EDS (Energy Dispersive Spectrometer) possibilita a identificação dos elementos que compõem a amostra em escala semi-quantitativa, através de uma micro-análise de raios-x da amostra em região definida (ponto ou pequena área).

O equipamento apresenta duas bombas, sendo uma turbo-molecular (parte interna do equipamento) e uma mecânica (parte externa), cuja finalidade é realizar o pré-vácuo.

As amostras devem ser preparadas com a finalidade de expor da melhor forma possível a região de interesse, podendo ser simplesmente coladas sobre o stub ou embutidas em resina Epon e sendo preparadas via ultramicrotomia.

Após expor a região que será analisada, a amostra é fixada com fita adesiva de carbono sobre o stub, que pode variar de diâmetro conforme o tamanho da amostra até 7 mm de diâmetro, em seguida coloca-se no porta amostra o stub (girar para prender) e colocar o porta amostra no nivelador de altura.

Ajustar a altura do porta amostra para que a amostra fique em altura de trabalho correta para obtenção das imagens, deve-se deixar a distância de 1 mm em relação ao bastão nivelador, conforme Figura 4.2.



Figura 4.2. Preparação da Amostra MEV

Fonte: o autor (2013)

#### 4.1.9 Ensaios de Flexão

Para a determinação da tensão de resistência à flexão foi utilizada a máquina universal de ensaios mecânicos Instron modelo 5500R com célula de carga de 1 kN (Figura 4.3.). O método usado está contido nas normas ASTM D 790 (ASTM INTERNACIONAL, 2010) e ISO 178 (ISO, 2010).

O método mais comum de ensaio de flexão é o que utiliza o carregamento em um sistema com três pontos. O corpo de prova é ajustado em dois apoios fixados a um suporte (travessa fixa), e o carregamento é realizado por meio de um terceiro

apoio (travessa móvel), posicionado a uma distância média entre os apoios fixados aos suportes. Os apoios devem possuir superfícies cilíndricas, de modo a evitar endentações ou falhas devido à concentração de tensões nos corpos de prova. O corpo de prova é defletido até que sua ruptura ocorra na superfície oposta ao carregamento ou até que uma deformação máxima de 5 % seja alcançada (CANEVAROLO JR., 2004).



Figura 4.3. Dispositivo de ensaio de flexão em três pontos  
Fonte: Kratos Equipamentos (2013)

Os resultados são automaticamente calculados e armazenados pelo software e seguem as equações a seguir:

$$\text{Resistência a Flexão (MPa)} = \frac{F1}{A}$$

$$\text{Módulo de elasticidade Young automático} = \frac{L^3 m a}{4 b e^3}$$

$$\text{Módulo de elasticidade secante a 1 \%} = \frac{L^3 m_1}{4 b e^3}$$

$$\text{Módulo de elasticidade secante a 2 \%} = \frac{L^3 m_2}{4 b e^3}$$

Onde:

$F_1$  = Carga na deformação máxima, em N

$A$  = Área da seção transversal inicial, em  $\text{mm}^2$

$L$  = Distância entre os apoios, em mm

$e$  = Espessura do corpo-de-prova, em mm

$b$  = Largura do corpo-de-prova, em mm

$m_a$  = Inclinação da reta tangente à região mais linear da curva tensão-deformação desde a origem até o ponto de escoamento, em N/mm.

$m_1$  = Inclinação da reta secante da curva tensão-deformação desde a origem até 1 % de deformação, em N/mm.

$m_2$  = Inclinação da reta secante da curva tensão-deformação desde a origem até 2 % de deformação, em N/mm.

#### 4.1.10 Microscopia de Força Atômica (AFM)

O equipamento utilizado para realização das análises foi da marca Veeco, modelo NanoScope V.

As amostras foram analisadas no AFM empregando o modo tapping (intermitente), tipo sonda de antimônio dopada com Si e scan size de 5  $\mu\text{m}$ . Monitorado o parâmetro height para avaliar variações de topografia.

Foram utilizadas apenas as imagens de 5 $\mu\text{m}$  para realizar as medidas de rugosidade.

O  $R_a$  é uma medida de rugosidade que leva em consideração a média aritmética dos valores absolutos dos desvios de altura da superfície medida a partir de um plano médio.

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |z_i|$$

O  $f$  é um fator de rugosidade que subtrai a área referente a varredura (plano  $x$  e  $y$ ), obtendo-se apenas as variações na coordenada  $z$ .

$f$  = área real / área projetada (VEECO INSTRUMENTS INC., 2007).

Durante a preparação da amostra deve ser levado em conta qual o resultado esperado da análise. Se o objetivo é verificar distribuição de comonômeros, dispersão de cargas ou aditivos é importante que a amostra seja preparada em

ultramicrotomo. Caso o interesse seja avaliar a topografia da amostra, não é necessária nenhuma preparação prévia, que foi o que aconteceu com as amostras desse trabalho. Em ambas as situações, é importante que alguns cuidados sejam tomados a fim de garantir que a imagem obtida seja de boa qualidade. Dentre as recomendações destaca-se:

- a) A amostra que será observada por AFM deve caber em um círculo de 15 mm de diâmetro e não possuir altura superior a 8 mm;
- b) A região a ser observada deve estar colocada no centro do disco, pois o cabeçote move-se, no máximo, 3 mm tanto na direção X quanto na direção Y;
- c) O adesivo deve ser colocado homogeneamente no disco metálico (porta amostra) para que a amostra não fique inclinada, gerando uma imagem com topografia errônea;
- d) Antes de colocar o scanner, é prudente observar a amostra em um microscópio ótico para verificar as melhores regiões de análise e se a rugosidade da superfície não ultrapassa o limite de variação vertical do scanner. Muitas vezes esta observação da superfície da amostra pode ser realizada diretamente no equipamento de AFM, utilizando a lupa de aumento;
- e) Manipular a amostra com pinça e mantê-la em local fechado evitando contato com poeira da atmosfera.

#### **4.1.11 Resistência à Tração**

Equipamento utilizado foi a máquina universal de ensaios mecânicos Instron modelo 5581, com célula de carga de 5 kN, de acordo com as normas ASTM D 638 (ASTM INTERNACIONAL, 2010) e ISO 527 (ISO, 2012).

Nos ensaios de tração, os corpos de prova são afixados em dispositivos chamados de garras (Figura 4.4.). As garras são acopladas à travessa fixa e à travessa móvel da Máquina Universal de Ensaios. A taxa de deformação de tração é controlada pelo mecanismo de direcionamento, enquanto a tensão de tração sustentada pela amostra é registrada pela célula de carga, ambos acoplados à travessa fixa.



Figura 4.4. Garras de Fixação da Instron  
Fonte: Instron (2013)

Todos os cálculos e resultados são automaticamente calculados pelo computador de cada equipamento, seguem as equações a seguir:

$$\text{Tensão no escoamento (MPa)} = F / A$$

$$\text{Alongamento no escoamento (\%)} = (L - L_0) \times 100 / L_0$$

$$\text{Módulo secante 1\% (MPa)} = F_0 / 0,01A$$

$$\text{Tenacidade na ruptura (cN/tex)} = F / D$$

Onde:

A = área da seção transversal inicial, em mm<sup>2</sup>

L = distância entre marcas no escoamento, em mm

L<sub>0</sub> = distância original entre marcas, em mm

F = força no escoamento, em N

F<sub>0</sub> = força requerida para produzir uma deformação de 1 %, em N

D = densidade linear, em tex

#### 4.1.12 Impacto Charpy

O equipamento utilizado foi o CEAST modelo Resil 5.5 (Figura 4.5.), com pêndulo de 50 J e a norma utilizada para realização deste teste foi de acordo com o anexo B da Norma ISO 11542-2 (ISO, 1998).

Nessa análise, um corpo de prova na forma de uma barra entalhada que está centralizado horizontalmente num suporte, é submetido a um impacto de uma única oscilação de um pêndulo tipo martelo. O choque se dá no lado oposto ao entalhe. A energia (em  $\text{kJ/m}^2$ ) é então registrada.



Figura 4.5. Equipamento CEAST modelo Resil 5.5 para análise de Impacto Charpy  
Fonte: CEAST (2013)

#### 4.1.13 Abrasão Slurry

Esse método é utilizado na determinação da resistência à abrasão de materiais plásticos, tendo como indicador a perda de massa em relação a um padrão.

O método consiste na geração de uma ação abrasiva de alta capacidade de desgaste à temperatura ambiente, sem impacto e sem tensionamento, semelhante à das aplicações mecânicas mais comuns.

O corpo de prova é fixado a uma haste que gira no sentido horário em uma suspensão de areia ou microesferas de vidro em água por tempo suficiente para gerar uma perda por desgaste superior a 50 mg.

Para cada material, a abrasão é medida por perda de peso e convertida em perda volumétrica pela sua densidade.

O ensaio gera resultados adimensionais de desgaste volumétrico relativo a uma referência de UTEC 4040 testada frente a uma resina GUR 4120 (essa mesma foi testada contra um padrão de aço carbono tipo SAE 1020).

A essa referência de UTEC 4040, se atribui um índice igual a 100. Um índice menor do que 100 indica que o material é mais resistente que o padrão. Quanto menor for este índice, maior será a resistência ao desgaste por abrasão do material.

O ensaio é realizado em um abrasímetro OKS-5 (Figura 4.6.) com seis vasos de aço cilíndrico de paredes duplas, com circulação de água entre as mesmas, com diâmetro interno de 120 mm e altura interna de 125 mm, segundo a norma ISO 15527 – Plastics – Compression-moulded sheets of polyethylene (PE-UHMW, PE-HD).

A resistência ao desgaste por abrasão da amostra na forma do índice de abrasão IA, é calculada através da seguinte equação:

$$IA = (dg/de) \times \{(m1a - m2a) / (ref)\} \times 100$$

Onde:

dg é a densidade do material de referência GUR 4120 (0,9230 gramas por centímetro cúbico);

de é a densidade do UTEC (0,9260 gramas por centímetro cúbico);

m1a é a massa inicial do corpo de prova, em gramas;

m2a é a massa final do corpo de prova, em gramas;

ref é a massa em gramas do desgaste da referência;





Figura 4.6. Abrasímetro OKS 5 da Ottensteiner Kunststoff GmbH  
Fonte: o autor (2013)

#### 4.1.14 Tensão Elongacional (ZST)

Este método é usado para determinar a Tensão Elongacional (ZST) como uma característica de viscosidade do fundido para o polietileno de ultra alto peso molecular. Este procedimento é significativo porque a determinação do índice de fluidez, de acordo com ASTM D1238, não se aplica a polímeros de ultra alto peso molecular. O método é baseado na premissa de que a tensão elongacional do polímero é uma função do peso molecular do mesmo e segue a Norma ISO 11542-2.

Tensão Elongacional ( $\text{N/mm}^2$ ) é a tensão de tração (força dividida pela área de seção transversal inicial) requerida para alongar o corpo de prova em 600 % do seu comprimento original, num banho a  $150^\circ \text{C}$  por 10 minutos (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 1998).

O princípio do método consiste em determinar a máxima tensão capaz de deformar o corpo de prova quando submetido à uma temperatura de 150° C, em um banho de óleo aquecido em um tempo pré-definido.

O ensaio deve transcorrer entre 1 e 20 minutos, se tempos inferiores a 1 minuto forem obtidos, significa que a tensão que o material suporta é muito menor do que a tensão que está sendo proporcionada pelo peso, em contrapartida, se tempos superiores a 20 minutos forem obtidos, significa que a tensão que o material suporta é muito maior do que a tensão que está sendo proporcionada pelo peso. O que se deve fazer é alterar a faixa de peso para que todos os tempos estejam dentro da faixa recomendada.

Os pesos são colocados de acordo com a faixa de peso molecular apropriada (Tabela 4.1.) e acoplados em hastes conforme a Figura 4.7. para transferir para um banho a 150° C.

Tabela 4.1. Configurações dos pesos recomendados

Faixa de Peso Molecular ( $10^6$ g/mol)	Pesos recomendados (g)					
	S1	S2	S3	S4	S5	S6
> 9,0	600	550	500	450	400	350
8,0 – 9,0	550	500	450	400	350	300
6,5 – 8,0	500	450	400	350	300	250
5,0 – 6,5	450	400	350	300	250	150
3,5 – 5,0	350	300	250	200	150	120
2,0 – 3,5	250	200	180	150	120	100

Fonte: o autor (2013)



Figura 4.7. Sistema de hastes e pesos para análise de ZST

Fonte: o autor (2013)

A tensão de cada haste individual é calculada de acordo com a equação

$$TS = 0,00981 (mx / bx \cdot ax)$$

Onde:

TS = tensão expressa em N/mm<sup>2</sup>;

mx = massa do peso adicionado a massa da haste, expressa em gramas;

bx = espessura do corpo de prova expressa em milímetros;

ax = largura do corpo de prova expressa em milímetros;

0,00981 = fator de conversão de gramas-força (g.f) para Newton (N).

Traça-se um gráfico com logaritmo da tensão no eixo das coordenadas (y) e logaritmo do tempo no eixo das abscissas (x), usando a regressão linear como linha de tendência. Por interpolação, a tensão elongacional (ZST) é determinada no tempo de 10 minutos, em N/mm<sup>2</sup> (1 MPa = 1 N/mm<sup>2</sup>) (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 1998).

#### **4.1.15 Envelhecimento Acelerado (CUV)**

O objetivo dessa análise é reproduzir os efeitos da exposição à luz solar e água da chuva ou orvalho sobre as amostras através de envelhecimento acelerado (CUV), segundo a norma ASTM G 154 (ASTM INTERNACIONAL, 2000).

As amostras são expostas a ciclos repetitivos de radiação proveniente de lâmpadas fluorescentes ultravioleta (UV) e umidade na forma de condensação de vapor d'água. A temperatura de exposição e os ciclos são controlados automaticamente. O envelhecimento acelerado (CUV) simula os efeitos das intempéries quanto à porção UV da luz solar, chuva e orvalho, não sendo reproduzidos os efeitos de fatores como poluição, ataques biológicos e exposição à água salgada. As propriedades avaliadas em amostras submetidas ao CUV não podem ser correlacionadas com a exposição natural.

A chuva e a neblina são simuladas por um processo de condensação com água destilada saturada de oxigênio, tudo gerado pelo sistema. Os efeitos da luz do sol, onde apenas 1% provoca degradação, é simulado por uma rede de 8 fontes de luz UV-B com radiação concentrada entre 280/320 nm, como na natureza. A temperatura de exposição dos corpos de prova é automaticamente controlada, de acordo com os programas estabelecidos para ciclos UV/condensação.

O equipamento utilizado foi o Sistema acelerado de envelhecimento para não metálicos – CUV marca Comexim (Figura 4.8.) e os corpos de prova foram expostos por 2.000 horas, tempo equivalente a 36 meses.



Figura 4.8. Sistema acelerado de envelhecimento C-UV marca Comexim  
Fonte: ADEXIM COMEXIM (2008)

#### 4.1.16 Preparação de Placas por Moldagem por Compressão

Para realização das prensagens das placas por moldagem por compressão foi utilizada uma prensa Carver (Figura 4.9.) com capacidade máxima de 100 T.



Figura 4.9. Prensa Hidráulica Carver 100 Toneladas  
Fonte: o autor (2013)

A pressão ocorre em dois estágios:

- a) Pressão de baixa: 10 minutos a 12 toneladas;
- b) Pressão de alta: 30 minutos a 35 toneladas

A temperatura da prensa foi programada em 210° C (ISO, 1998) e o molde utilizado foi o de 21 cm X 22 cm, provido de molas extratoras para facilitar a retirada da parte superior do mesmo conforme Figura 4.10.



Figura 4.10. Molde para confecção de placas por Moldagem por Compressão

Fonte: o autor (2013)

#### 4.1.17 Preparação de Chapas por Extrusão RAM

A Extrusora RAM WRE 150 (Figura 4.11.) é projetada para a fabricação de perfil de chapas sob operação horizontal. Neste processo, por meio de um dispositivo de dosagem vibratória, o pó é dosado continuamente para uma câmara alimentadora. Na sequência, um pistão hidráulico pressiona o pó por 10 segundos para o interior de uma matriz de 67 cm de comprimento aquecida a 200° C, enchendo o molde de extrusão de 12 cm de largura. Dentro da extrusora a resina é mantida sob pressão e pela contrapressão exercida no material fundido devido ao atrito com as paredes da matriz, uma vez que o pistão pressiona o pó numa pressão de 9 Toneladas. Em seguida o pistão retorna para sua posição inicial de trabalho distante 100,4 mm da matriz e aguarda 10 segundos em sua posição inicial, para novamente retomar o ciclo de preenchimento com pó a matriz aquecida. A velocidade de trabalho estabelecida foi de 30 mm / 60 s. A pressão exercida sobre

essa massa polimérica faz com que se forme uma chapa compacta que é resfriada lentamente em zonas da matriz não aquecidas e posteriormente à temperatura ambiente.



Figura 4.11. Extrusora RAM WRE 150 Keicher Engineering AG  
Fonte: o autor (2013)

#### 4.1.18 Preparação de Corpos de Prova por Usinagem

De modo a obter corpos de provas que atendessem as especificações das normas solicitadas foi utilizada uma Fresadora MODELA PRO II MDX-540 da Roland (Figura 4.12.).

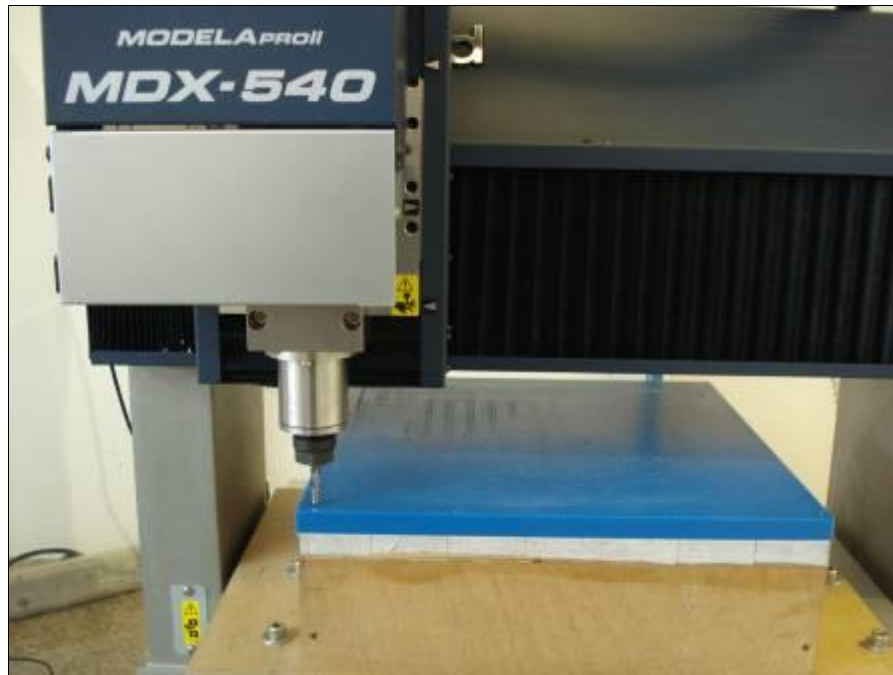


Figura 4.12. Fresadora MODELA PRO II MDX-540

Fonte: o autor (2013)



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DOS PEUAPM VIRGEM E REPROCESSADO OBTIDOS POR MOLDAGEM POR COMPRESSÃO E EXTRUSÃO RAM

Antes de iniciar o processo comparativo dos resultados dos métodos de processamento por moldagem por compressão e extrusão RAM, devemos analisar as características inerentes a cada um deles:

- a) Tempo X Pressão: Para preparar uma placa de PEUAPM por moldagem por compressão precisamos comprimir o molde com o pó na prensa durante 10 minutos à 12 toneladas (pressão de baixa) e 30 minutos à 35 toneladas (pressão de alta), enquanto que na extrusora RAM o pó é comprimido, através de um pistão hidráulico, por 10 segundos para o interior da matriz numa pressão de 9 toneladas.
- b) Tempo X Temperatura: O tempo que uma placa de PEUAPM por moldagem por compressão fica submetido à temperatura é maior do que na extrusão RAM. Na prensa, o PEUAPM permanece 40 minutos à 210° C, enquanto que na extrusora RAM, esse tempo é de 22 minutos e 20 segundos à 200° C (tempo necessário para percorrer a distância de 67 cm da matriz).
- c) Tempo de Resfriamento: O tempo de resfriamento dos platôs para prensagem por moldagem por compressão é de 15° C por minuto. Como os moldes são muito espessos, para que os mesmos atinjam a temperatura de 25° C, o tempo necessário para resfriar a placa à 25° C é de 30 minutos. Na extrusora RAM, após o tempo de 22 minutos e 20 segundos a chapa inicia seu resfriamento à temperatura ambiente.
- d) Tempo de Produção: Para preparar uma placa de 462 cm<sup>2</sup> (21 cm X 22 cm) na moldagem por compressão o molde fica 40 minutos a 210° C e necessita de 30 minutos para resfriar. Na extrusão RAM, após o tempo de 22 minutos e 20 segundos, uma chapa de 462 cm<sup>2</sup> (12 cm X 38,5 cm) pode ser produzida em 12 minutos e 50 segundos.

A Tabela 5.1. apresenta os resultados obtidos para o PEUAPM virgem processado por moldagem por compressão e extrusão RAM, bem como para o PEUAPM micronizado e reprocessado por moldagem por compressão e extrusão RAM (foram analisados seis corpos de prova para cada ensaio mecânico).

Tabela 5.1. Resultados PEUAPM Virgem X PEUAPM Reprocessado

Propriedade Mecânica	PEUAPM Virgem		PEUAPM Reprocessado	
	Compressão	RAM	Compressão	RAM
Impacto Charpy (kJ/m <sup>2</sup> )	129 ± 3	135 ± 3	166 ± 5	165 ± 3
Abrasão Slurry	93 ± 3	91 ± 2	86 ± 6	84 ± 1
Coefficiente de Fricção (Dinâmico)	0,12 ± 0,01	0,06 ± 0,01	0,04 ± 0,01	0,02 ± 0,01
Coefficiente de Fricção (Estático)	0,16 ± 0,01	0,09 ± 0,01	0,05 ± 0,01	0,01 ± 0,01
Flexão (MPa)	696 ± 19	763 ± 15	655 ± 30	715 ± 14
ZST (MPa)	0,521 ± 0,01	0,507 ± 0,01	0,265 ± 0,01	0,398 ± 0,01
Tensão no Escoamento (MPa)	29,1 ± 1,0	20,1 ± 1,0	32,8 ± 1,0	19,7 ± 1,0
Alongamento na Ruptura (%)	422 ± 27	432 ± 43	515 ± 34	231 ± 30
Deformação na Ruptura (%)	233 ± 23	224 ± 11	193 ± 17	83 ± 11
Tensão na Ruptura (MPa)	29,1 ± 1,0	28,5 ± 1,0	32,8 ± 1,0	22,4 ± 1,0

Fonte: o autor (2013)

Quanto maior a energia absorvida no ensaio de Impacto Charpy mais tenaz é o material ou quanto menor for a energia absorvida, mais frágil será o comportamento do material. Sendo assim, o material micronizado apresentou uma maior resistência ao impacto em relação ao material virgem. Como pode-se observar na Tabela 5.1. o PEUAPM virgem moldado por compressão apresentou um valor de 129 kJ/m<sup>2</sup> e o reprocessado 166 kJ/m<sup>2</sup>. Para o PEUAPM virgem processado por extrusão RAM o valor foi de 135 kJ/m<sup>2</sup> e para o reprocessado 165 kJ/m<sup>2</sup>.

Na análise de Abrasão Slurry, o material micronizado também apresentou um comportamento superior quando comparado ao PEUAPM virgem. Neste teste é considerada a amostra de referência com um índice igual a 100. Um índice menor do que 100 indica que o material é mais resistente que o padrão. Quanto menor for este índice, maior será a resistência ao desgaste por abrasão do material. Assim sendo, o

material micronizado mostrou-se mais resistente à abrasão, não só em relação à referência, como em relação ao produto virgem. Os valores para o PEUAPM virgem obtido por compressão foi de 93 e para o PEUAPM reprocessado de 86. Da mesma maneira o PEUAPM reprocessado, obtido por extrusão RAM obteve um valor de resistência à abrasão de 84, melhor ao obtido para o PEUAPM virgem de 91, como mostra a Tabela 5.1.

Uma das propriedades mecânicas mais marcantes do PEUAPM é seu baixíssimo coeficiente de fricção, o que torna o material auto-lubrificante. Conforme a Tabela 5.1., após a micronização e o reprocessamento do PEUAPM, a análise de coeficiente de fricção confirmou valores muito próximos de zero.

Na análise de flexão foi utilizado o método de Módulo de Flexão Secante a 1%. Com resultados para ambos os processos muito próximos conforme as Figuras 5.1. e 5.2. e a Tabela 5.1.

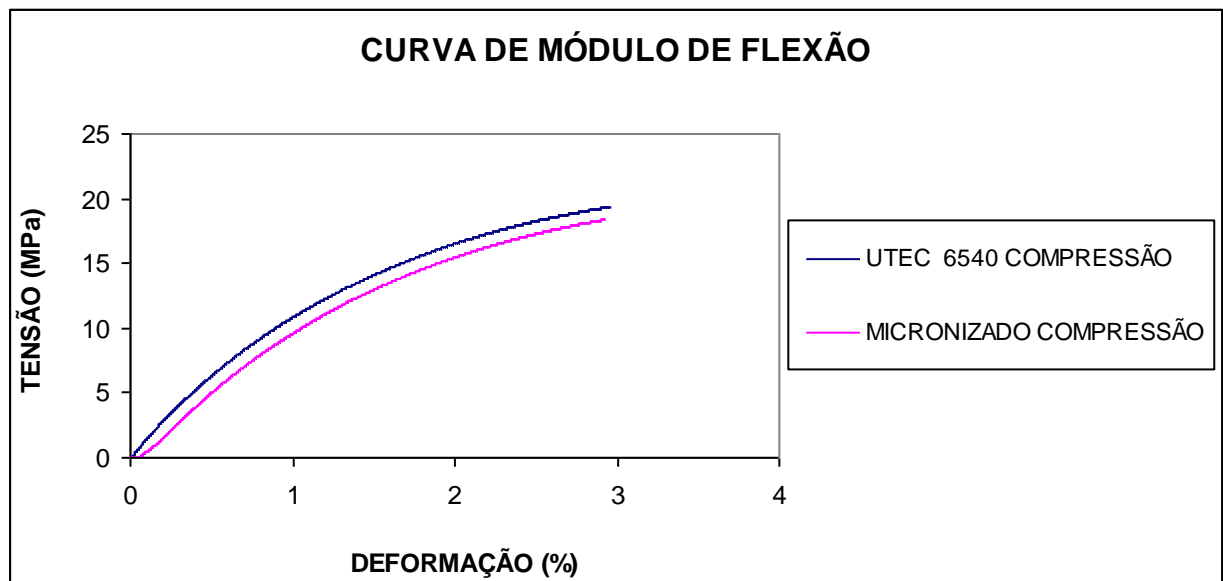


Figura 5.1. Curva de Módulo de Flexão comparativo do Produto Virgem e do Micronizado pelo processo de Moldagem por Compressão

Fonte: o autor (2013)

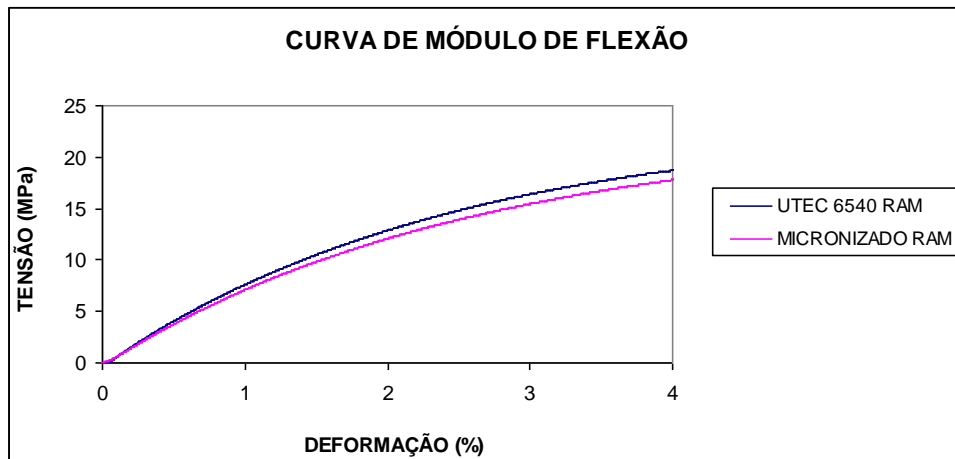


Figura 5.2. Curva de Módulo de Flexão comparativo do Produto Virgem e do Micronizado pelo processo de Extrusão RAM

Fonte: o autor (2013)

A análise de ZST foi importante neste trabalho devido à impossibilidade da determinação de viscosidade intrínseca no produto micronizado (item 5.2.1).

Como a tensão elongacional do polímero é uma função do peso molecular do mesmo, foi possível realizar a correlação dos pesos moleculares através desta análise.

Conforme a Tabela 5.1. podemos confirmar que para ambos processos, no produto virgem, a tensão elongacional não se altera muito. O mesmo não acontece para o produto reprocessado que tornou-se mais frágil no processo de moldagem por compressão em relação ao processado por extrusão RAM.

Na Figura 5.3. podemos observar as diferenças através dos gráficos traçados no comparativo entre ambos processos.

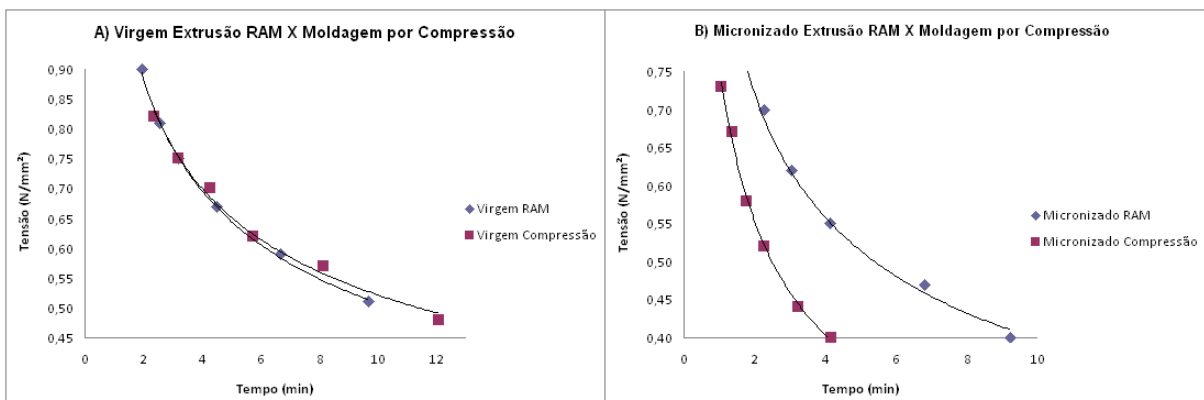


Figura 5.3. Gráficos da Análise de ZST: A) Comparativo do Produto Virgem: Processo de Extrusão RAM X Moldagem por Compressão, B) Comparativo do Produto Micronizado: Processo de Extrusão RAM X Moldagem por Compressão

Fonte: o autor (2013)

Analisando todos os resultados podemos verificar que o material processado por extrusão RAM apresenta melhores propriedades do que o material processado por moldagem por compressão.

Podemos associar isso ao fato do material ficar submetido à temperatura por menor tempo no processo de extrusão RAM (22 minutos e 20 segundos à 200° C) do que na moldagem por compressão (40 minutos à 210° C).

A pressão exercida sobre o material e o tempo que ele fica pressionado também é menor. Na extrusão RAM o material é pressionado 10 segundos para o interior da matriz numa pressão de 9 toneladas, enquanto na moldagem por compressão o molde é pressionado 10 minutos à 12 toneladas (pressão de baixa) e 30 minutos à 35 toneladas (pressão de alta).

Na análise de tração conforme a Tabela 5.1., podemos analisar que:

Na tensão no escoamento que é a tensão na qual ocorre a primeira inflexão acentuada na curva tensão-deformação (quando ocorre algum aumento na deformação sem acréscimo na tensão considera-se esse ponto como tensão no escoamento), os valores obtidos foram muito próximos tanto para o produto virgem quanto para o produto micronizado.

O mesmo fato foi observado para a tensão na ruptura, que é a tensão que o material sofre no momento da ruptura. Esta é o quociente entre a carga no momento da ruptura e a área de secção transversal do corpo de prova.

O alongamento na ruptura é o aumento no comprimento produzido na porção estreita do corpo de prova, por uma carga de tração até a ruptura. O resultado obtido para o produto micronizado processado por moldagem por compressão (515 %) foi melhor do que o obtido no produto virgem (422 %). Resultado contrário foi observado no produto micronizado e processado na extrusora RAM (231 %), apresentando desempenho inferior ao produto virgem (432 %).

Na deformação na ruptura, que é a deformação sofrida pelo corpo de prova até a ruptura (o cálculo é feito dividindo-se o comprimento final pelo comprimento inicial), obtivemos um valor um pouco inferior no micronizado por moldagem por

compressão e confirmou o desempenho ruim no produto micronizado e processado na extrusora RAM.

As Figuras 5.4. e 5.5. são referentes aos gráficos da análise de Tração do Produto Virgem e do Micronizado pelos processos de Extrusão RAM e Moldagem por Compressão.

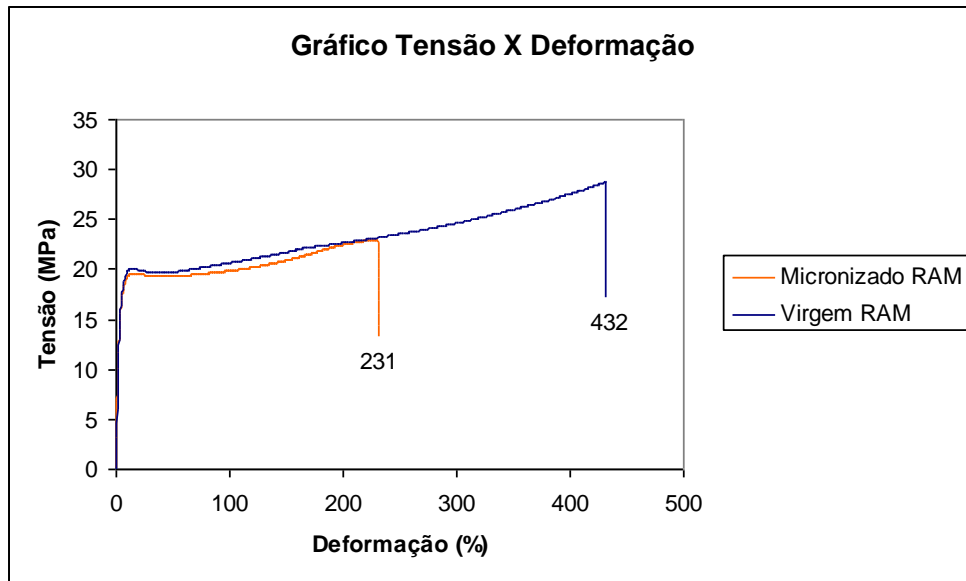


Figura 5.4. Gráfico Tensão X Deformação comparativo do Produto Virgem e do Micronizado pelo processo de Extrusão RAM

Fonte: o autor (2013)

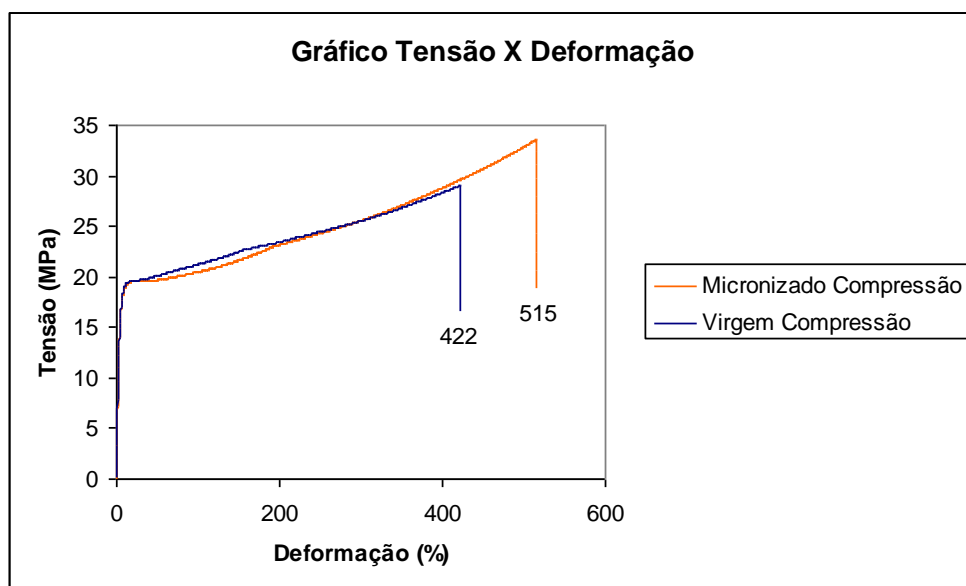


Figura 5.5. Gráfico Tensão X Deformação comparativo do Produto Virgem e do Micronizado pelo processo de Moldagem por Compressão

Fonte: o autor (2013)

Avaliando os resultados obtidos na análise de tração do produto micronizado, podemos observar que ao ser processado por moldagem por compressão este apresentou resultados superiores em relação ao mesmo produto processado por extrusão RAM.

Levando em consideração as características da análise podemos concluir que o material reprocessado por extrusão RAM pode ter rompido antes do que na moldagem por compressão em virtude da formação de segmentos na chapa. Estes segmentos são próprios do movimento de vai e vem do pistão da extrusora RAM e podem ter se tornado pontos frágeis no material reprocessado, mas não influenciaram no resultado do produto virgem.

O produto micronizado apresentou ainda melhor desempenho em relação ao produto virgem no processo de moldagem por compressão.

Na Microscopia de Força Atômica (AFM), pela observação das imagens mostradas na Figura 5.6., percebe-se em relação ao produto virgem que o processo de compressão mantém as características morfológicas dos polietilenos, enquanto que no processo de extrusão RAM ocorrem alterações que modificam a textura. Esta textura em forma de ranhuras e sulcos apresenta uma orientação bem definida ao longo da superfície da placa.

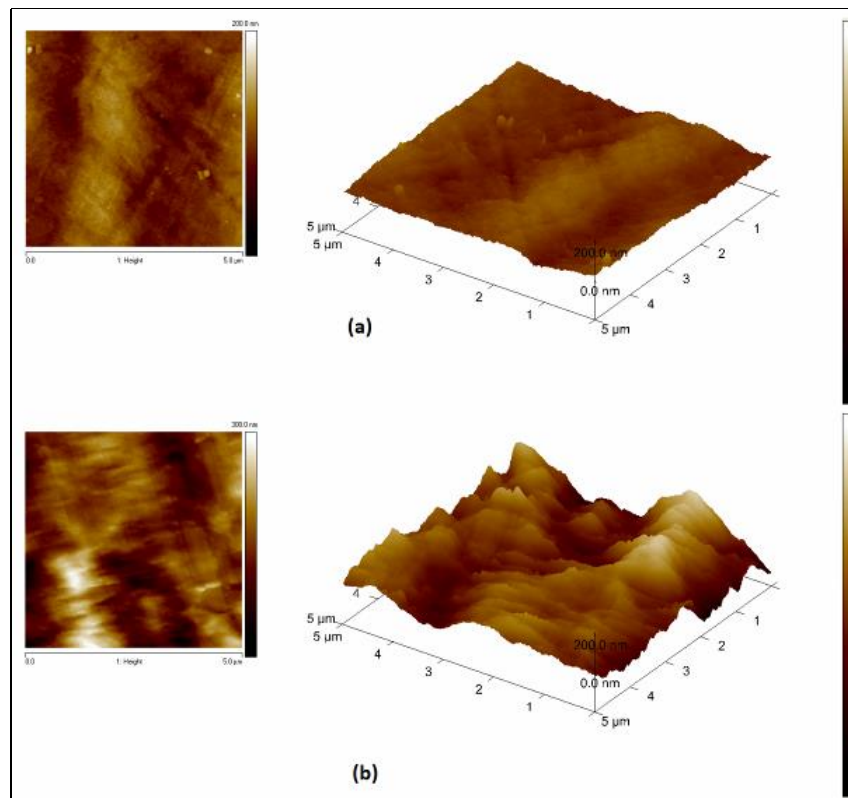


Figura 5.6. Produto Virgem Compressão (a) X Extrusão RAM (b)  
Fonte: o autor (2013)

Através da interpretação dos resultados da Tabela 5.2, observamos que os valores de Ra e f (definido em materiais e métodos), para o processo de extrusão RAM no produto virgem são maiores do que na moldagem por compressão. Isso vem a comprovar a maior rugosidade do material e pode ser atribuído ao efeito do processo ao qual o mesmo foi submetido (o pistão da extrusora RAM ao percorrer o trajeto de ida e de volta na seção de alimentação da matriz ocasiona esse efeito de textura na superfície da chapa). As diferenças de aspecto superficial entre as amostras pode ser percebido visualmente.

Tabela 5.2. Resultados AFM PEUAPM Virgem processado por Moldagem por Compressão X PEUAPM Virgem processado por Extrusão RAM

	Compressão		RAM	
	f	Ra	f	Ra
Virgem	1,032	14,9	1,048	33,4

Fonte: o autor (2013)

Analisando a amostra de PEUAPM micronizado e reprocessado por moldagem por compressão e observando as imagens da Figura 5.7., percebe-se que o processo de compressão do material micronizado mantém as características morfológicas dos polietilenos, assim como no material virgem. Entretanto o material micronizado causa a formação de espaços vazios na superfície e possivelmente no interior da peça, mas como os resultados de flexão (Tabela 5.1.) não sofreram alterações significativas, possivelmente os buracos são apenas superficiais.



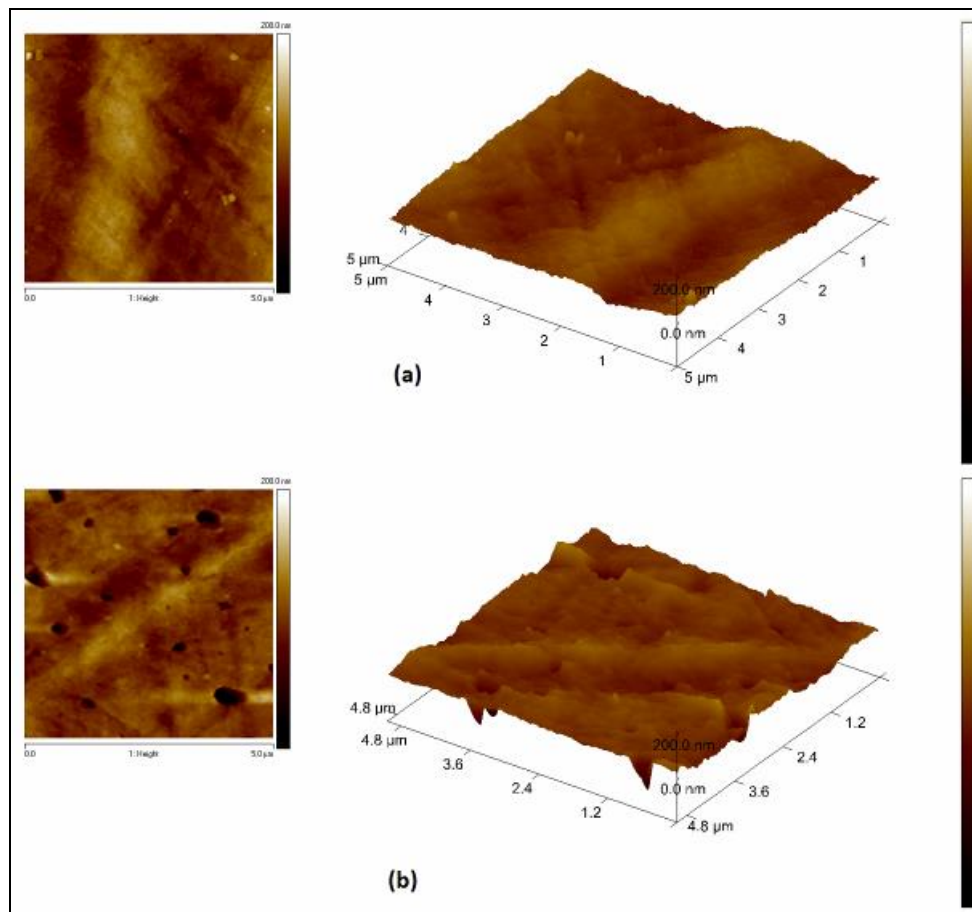


Figura 5.7. Comparativo PEUAPM Virgem (a) x Micronizado e Reprocessado (b) por Moldagem por Compressão

Fonte: o autor (2013)

As medidas de rugosidade foram realizadas em regiões livre dos buracos, mas a influência destes na peça como um todo possivelmente causaria alterações na rugosidade que não podem ser medidas por AFM, pois a área de análise é muito reduzida e a distribuição dos buracos não é homogênea. Os buracos podem ter influenciado os resultados da análise de coeficiente de fricção (Tabela 5.1.). Neste caso os resultados indicaram uma diminuição de coeficiente que pode ser atribuído ao fato de que os buracos tornaram-se um obstáculo a menos a ser considerado pelo equipamento.

Tabela 5.3. Resultados AFM PEUAPM micronizado e reprocessado por Moldagem por Compressão

	Compressão	
	f	Ra
Micronizado	1,027	11,6

Fonte: o autor (2013)

Comparando-se o valor de Ra da Tabela 5.3 com os da Tabela 5.2, podemos notar que o produto virgem tem uma morfologia mais texturizada em relação ao micronizado (14,9 > 11,6). Possivelmente pelas lamelas estarem mais curtas estas criam o efeito de menor texturização em relação ao micronizado. No micronizado o entrelaçamento lamelar está mais curto aparentemente.

As imagens por AFM da amostra Micronizada e reprocessada por extrusão RAM não puderam ser obtidas, devido à excessiva rugosidade do material. Para comparação qualitativa entre as amostras por compressão e extrusão RAM foram obtidas imagens no MEV (Figura 5.8.) confirmando uma elevada rugosidade nas amostras obtidas via extrusão RAM com aumento das irregularidades superficiais na amostra micronizada.

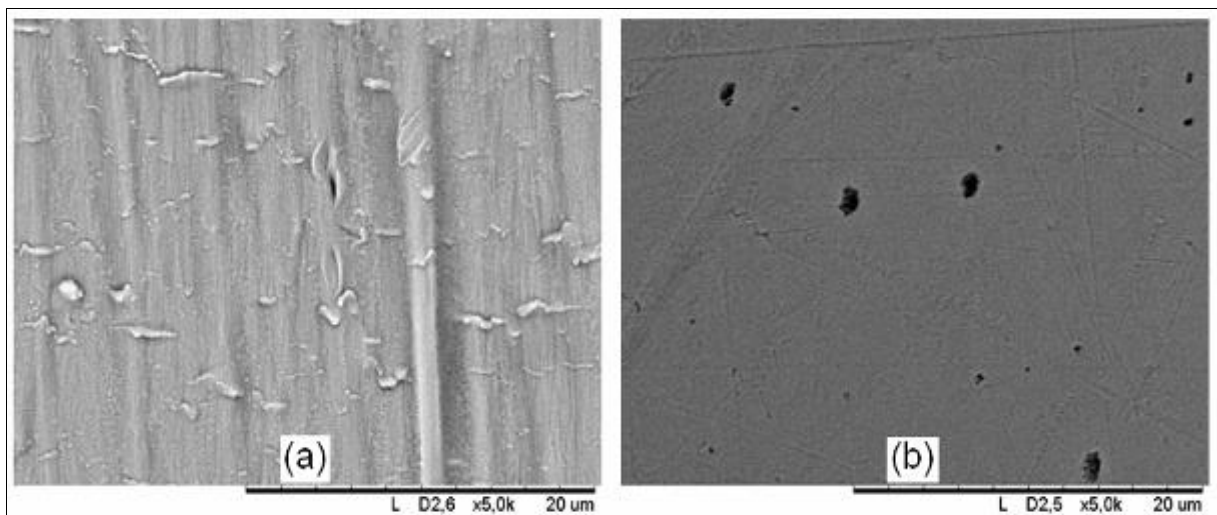


Figura 5.8. Micronizado extrusão RAM (a) e Micronizado compressão (b)

Fonte: o autor (2013)

## 5.2 ANÁLISES REALIZADAS NO PÓ DE PEUAPM VIRGEM E NO MICRONIZADO

### 5.2.1 Viscosidade Intrínseca (IV)

Analisada a viscosidade intrínseca do produto virgem e encontrado o resultados de 28,5 dL/g, com um Peso Molecular igual a 7821813 g/mol.

A amostra do produto micronizado solubilizou, mas devido à presença de impurezas que causaram o entupimento do capilar do viscosímetro tipo Ubbelohde não foi possível executar a análise de IV.

### 5.2.2 Absorção de óleo

Analisada a absorção de óleo para ambas as amostras e encontrado um valor de 9,8% para o PEUAPM virgem e 8,1% para o produto micronizado. A amostra de PEUAPM virgem apresenta maior porosidade do que a amostra micronizada.

As imagens de MEV (item 5.2.6) nos mostram que as partículas do PEUAPM virgem são compostas de nódulos ligados através de micro-fibrilas que demonstram ser mais porosas do que as micronizadas que apresentam a forma de flocos.

### 5.2.3 Densidade aparente

Analisada a densidade aparente para as amostras e encontrado um valor de 0,442 g/cm<sup>3</sup> para o PEUAPM virgem e 0,331 g/cm<sup>3</sup> para o produto micronizado.

A análise de densidade aparente é importante porque materiais com baixa densidade aparente tendem a apresentar problemas de transporte do material particulado tanto no funil de alimentação como na seção de alimentação no processo de extrusão. Além disso, quando a densidade aparente é baixa, a taxa de escoamento de massa será baixa. Materiais com partículas, cuja geometria é irregular, tendem a apresentar baixa densidade aparente (ISLABÃO, 2005).

O processo de moagem do PEUAPM faz com que ocorra uma diminuição considerável da densidade aparente, segundo estudo de Lima et al. (LIMA; DIETZEL; GABRIEL; PINHEIRO; CARVALHO; CINTHO, 2009).

Analisando os resultados experimentais, constatou-se que o produto oriundo do reator, por possuir partículas de formato mais uniforme, apresentou densidade aparente maior do que para o produto micronizado (ISLABÃO, 2005).

### 5.2.4 Granulometria

Para o PEUAPM virgem o diâmetro da partícula (Dp 50) é de 212 µm. Após a micronização, o produto foi analisado e encontrado um valor de diâmetro da partícula (Dp 50) de 210 µm.

Na Tabela 5.4. podemos observar o peso retido em cada peneira utilizada e notar que no produto micronizado, a tendência é de que mais de 50 % do material fique retido na peneira mais próxima do Dp 50.

Tabela 5.4. Comparação do tamanho das partículas do Produto Virgem em relação ao micronizado

<b>Tamanho µm</b>	<b>Produto Virgem</b>	<b>Micronizado Compressão</b>	<b>Micronizado RAM</b>
500	0,46	0,22	0,16
355	5,43	0,36	0,38
250	28,32	8,56	5,05
<b>180</b>	<b>32,65</b>	<b>53,34</b>	<b>53,1</b>
125	20,9	25,07	29,01
90	7,21	8,11	8,29
63	2,83	3,01	2,56
60	2,2	1,33	1,45
<b>Soma</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>

Fonte: o autor (2013)

A distribuição do tamanho de partícula influi de maneira significativa em várias etapas de produção e na microestrutura do material, afetando a resistência mecânica, a densidade e as propriedades térmicas e elétricas dos produtos acabados. Portanto a sua determinação é uma etapa crítica em todos os processos que de alguma maneira envolvam materiais na forma de pós (JILLAVENKATESA, 2001).

O diâmetro médio não pode ser apresentado como única informação referente ao tamanho do material particulado. Torna-se necessário obter informações com respeito à distribuição granulométrica do pó, pois materiais com diâmetros médios idênticos podem apresentar diferentes distribuições. Um pó, por exemplo, com distribuição de tamanho de partícula entre 0,1 e 200 µm e outro com partículas entre 10 e 100 µm podem ter o mesmo diâmetro médio, mas o comportamento destes pós durante o processamento, e as propriedades finais dos produtos gerados a partir de cada pó serão completamente diferentes (HAUSNER, 1981).

A distribuição do tamanho de partículas do pó deve ser uniforme, pois a presença de partículas muito pequenas com outras relativamente grandes traz como

consequência a absorção de calor não homogênea podendo ocasionar um recobrimento desigual das paredes do molde. Pós muito finos fundem rápido demais não permitindo saída completa de gases ocasionando a formação de defeitos internos (vazios), pós muito grosseiros não conseguem preencher todos os detalhes do molde (ISLABÃO, 2005).

Observando os resultados da Tabela 5.1., podemos dizer que a granulometria do produto micronizado em relação ao produto virgem, resultou em melhores propriedades de Impacto Charpy, Abrasão Slurry e Coeficiente de Fricção. Na análise de tração a granulometria apresentou melhores resultados para o material processado por moldagem por compressão, mas não confirmou para o processado por extrusão RAM.

### 5.2.5 FTIR

Na análise de FTIR, a banda em  $\sim 803 \text{ cm}^{-1}$  (Figura 5.9.) característica de insaturações do tipo vinilideno trissubstituído (Figura 5.10.) foi utilizada como referência para cálculo do % de insaturações nas amostras de PEUAPM. Essa banda pode ser identificada na região de  $840 - 790 \text{ cm}^{-1}$  no espectro de infravermelho. Os valores de área e altura obtidos foram normalizados e os respectivos % obtidos encontram-se na Tabela 5.5.

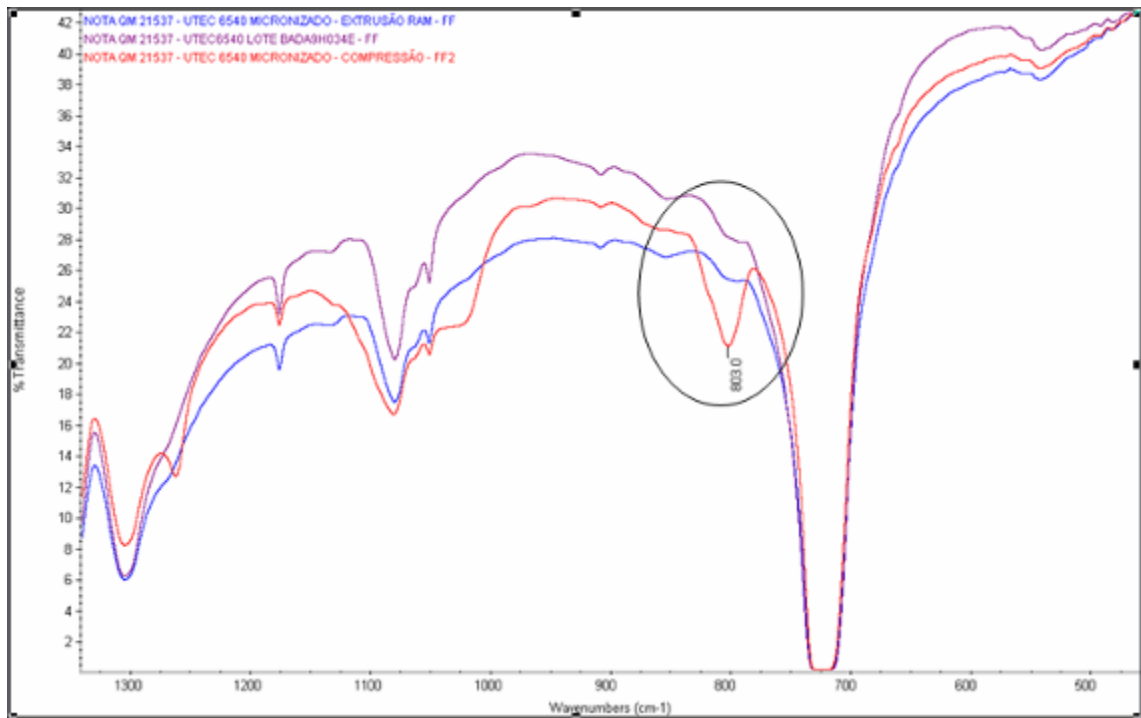


Figura 5.9. Banda característica de insaturações do tipo vinilideno trissubstituído em  $803\text{ cm}^{-1}$   
 Fonte: o autor (2013)

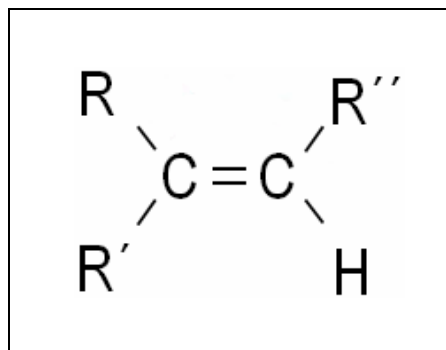


Figura 5.10. Vinilideno Trissubstituído  
 Fonte: Silverstein, Webster e Kiemle (2006)

Tabela 5.5. Resultados FTIR

AMOSTRA	Area Espessura 2097-1984 $\text{cm}^{-1}$	803 $\text{cm}^{-1}$ Altura LB: 896 $\text{cm}^{-1}$	RELAÇÃO ÁREAS	% INSATURAÇÃO
PEUAPM VIRGEM	6.297	0.065	0.0103	18.8
PEUAPM MICROHIZADO - EXTRUSAO RAM	5.243	0.041	0.0078	14.2
PEUAPM MICROHIZADO – MOLDAGEM POR COMPRESSÃO	4.299	0.158	0.0368	67.0

Fonte: o autor (2013)

Quando um polímero é sujeito a sucessivos ciclos de processamento a cisão de cadeias, acompanhada de possíveis oxidações e formação de reticulações são as alterações químicas que podem ocorrer. Quando se submete o polímero a solicitações de elevada energia térmica, moléculas de hidrogênio e de alguns hidrocarbonetos de baixo peso molecular podem libertar-se levando a um aumento de insaturações, como resultado deste aumento, existe o aparecimento de reticulações resultantes de ligações C-C entre as diferentes moléculas (DONTULA; CAMPBELL; CONNELLY, 1993).

O aumento do número de insaturações para o produto reprocessado por moldagem por compressão pode explicar o motivo pelo qual, na análise de ZST, os corpos de prova tornaram-se mais frágeis em relação ao processado por extrusão RAM.

O tempo que o PEUAPM fica no molde por compressão é de 40 minutos, enquanto que na extrusora RAM, é 22 minutos e 20 segundos. Esse tempo maior de exposição do material reprocessado na moldagem por compressão pode estar promovendo esse aumento do número de insaturações.

### 5.2.6 MEV

A Figura 5.11. mostra as imagens de microscopia eletrônica de varredura para o PEUAPM virgem.

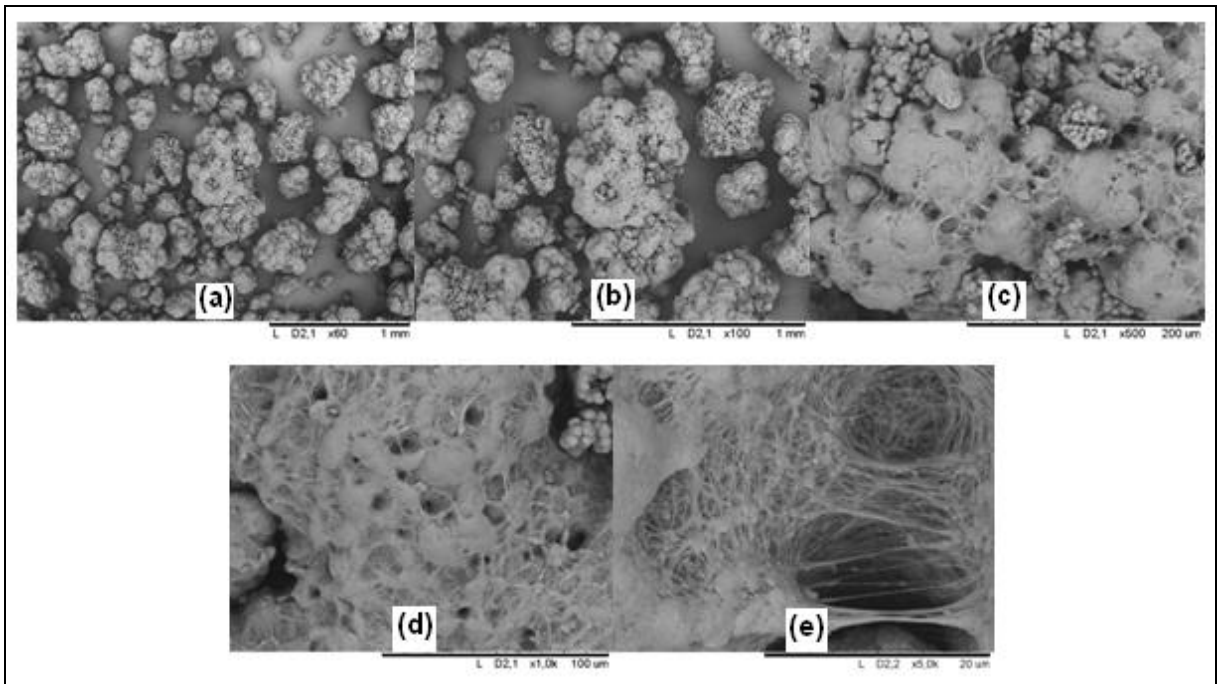


Figura 5.11. Imagem de MEV para o PEUAPM Virgem: (a) 60 X; (b) 100 X; (c) 500 X; (d) 1000 X e (e) 5000 X

Fonte: o autor (2013)

E a Figura 5.12. mostra as imagens de microscopia eletrônica de varredura para as amostras de PEUAPM micronizadas.

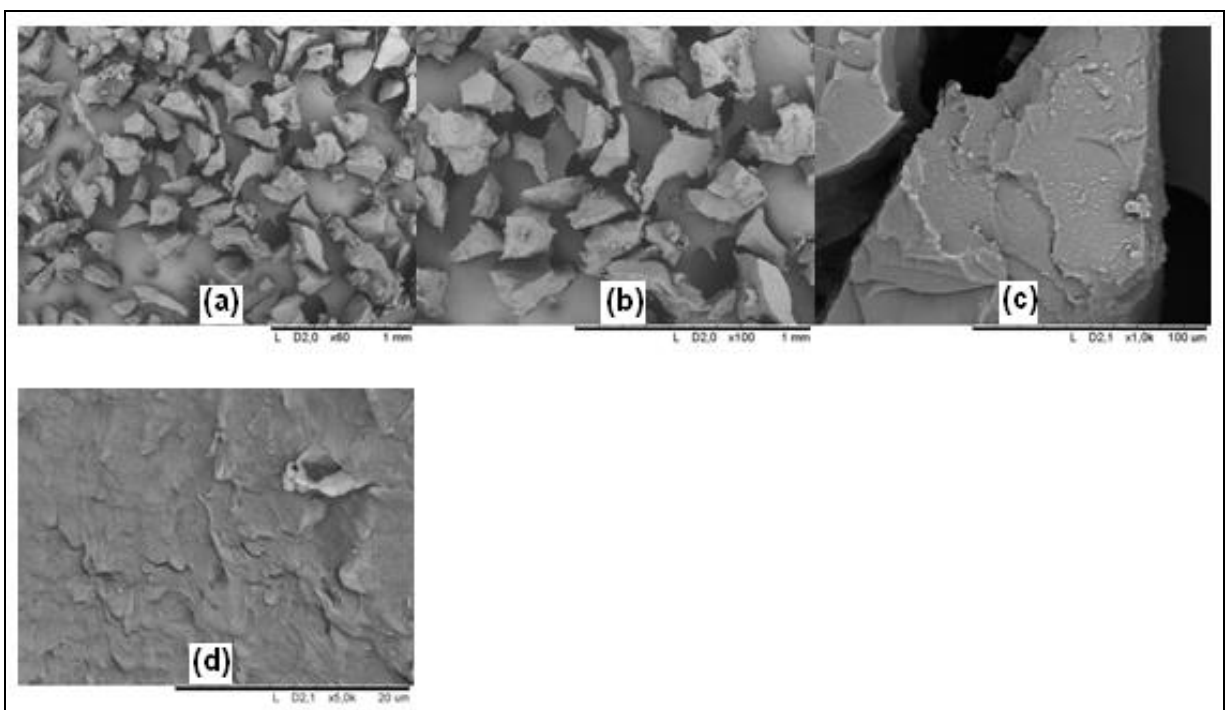


Figura 5.12. Imagem de MEV para o PEUAPM Micronizado:(a)60 X ;(b)100 X ;(c)1000 X e (d)5000 X  
Fonte: o autor (2013)



Comparando as imagens de MEV para as amostras virgens e micronizadas observa-se que as amostras do PEUAPM virgem apresentam a forma nodular, enquanto o micronizado apresenta a forma de flocos (Figura 5.13.).

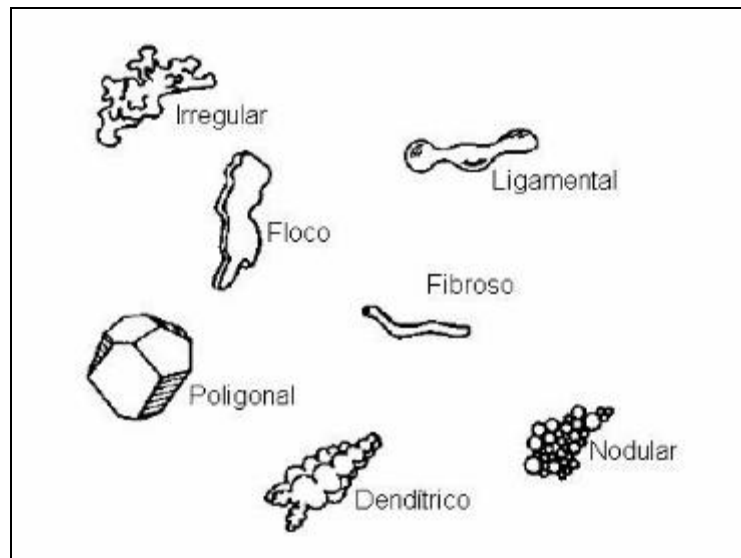


Figura 5.13. Forma geométrica das partículas características de pós  
Fonte: Feistauer (1999)

As imagens do MEV para o produto virgem são semelhantes às encontradas na literatura, onde em função do processo de polimerização, são obtidas partículas de superfícies bastante irregulares, compostas por aglomerações de pequenas partículas, unidas por minúsculas fibrilas (JAUFFRES et al., 2007).

Ao realizar um estudo de moagem de alta energia do PEAD, Castricum investigou as mudanças ocorridas e observou que as partículas desse polímero, inicialmente em um formato que ele descreve como esférico regular, com a moagem em um moinho vibratório transforma-se em forma de flocos (CASTRICUM et al., 1997).

### 5.2.7 DSC

Analisando a temperatura de cristalização ( $T_c$ ) na Figura 5.14. e a temperatura de fusão ( $T_m$ ) na Figura 5.15., podemos observar que não ocorreram modificações entre o produto micronizado e o produto virgem.

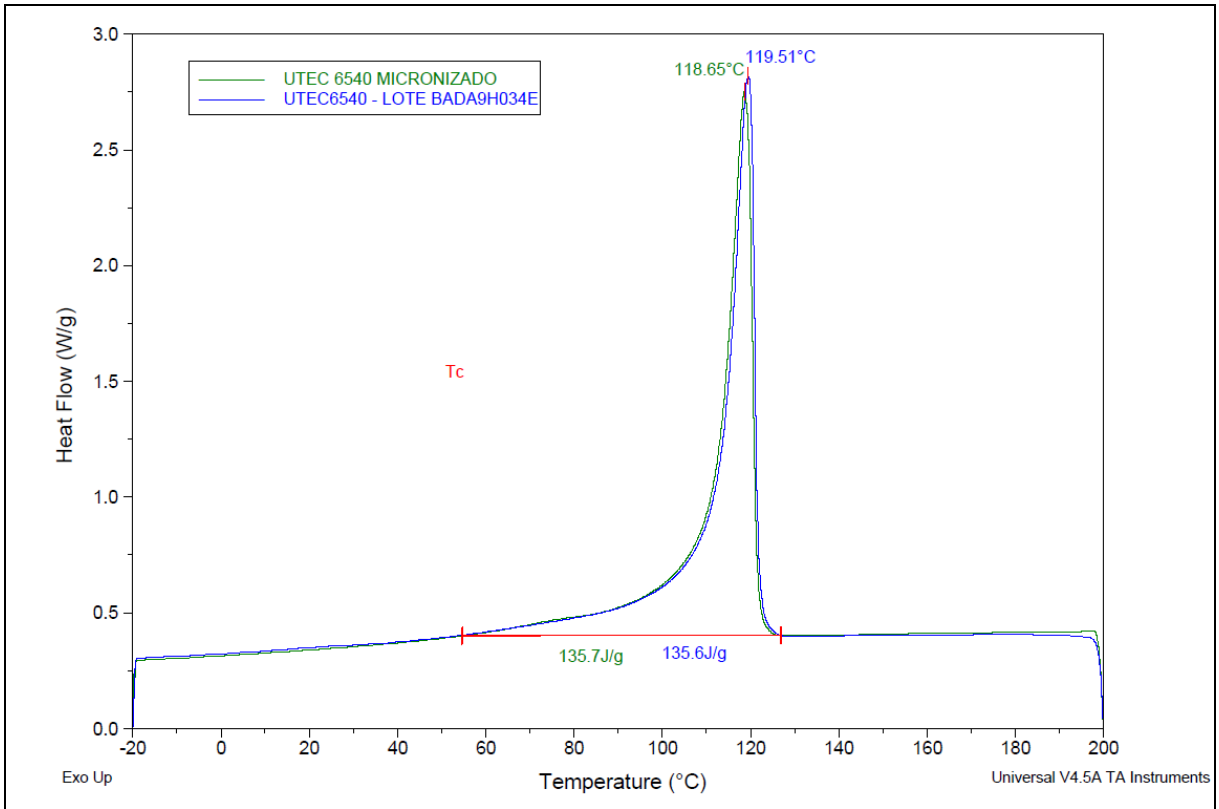


Figura 5.14. Temperatura de Cristalização Produto Virgem X Produto Micronizado

Fonte: o autor (2013)

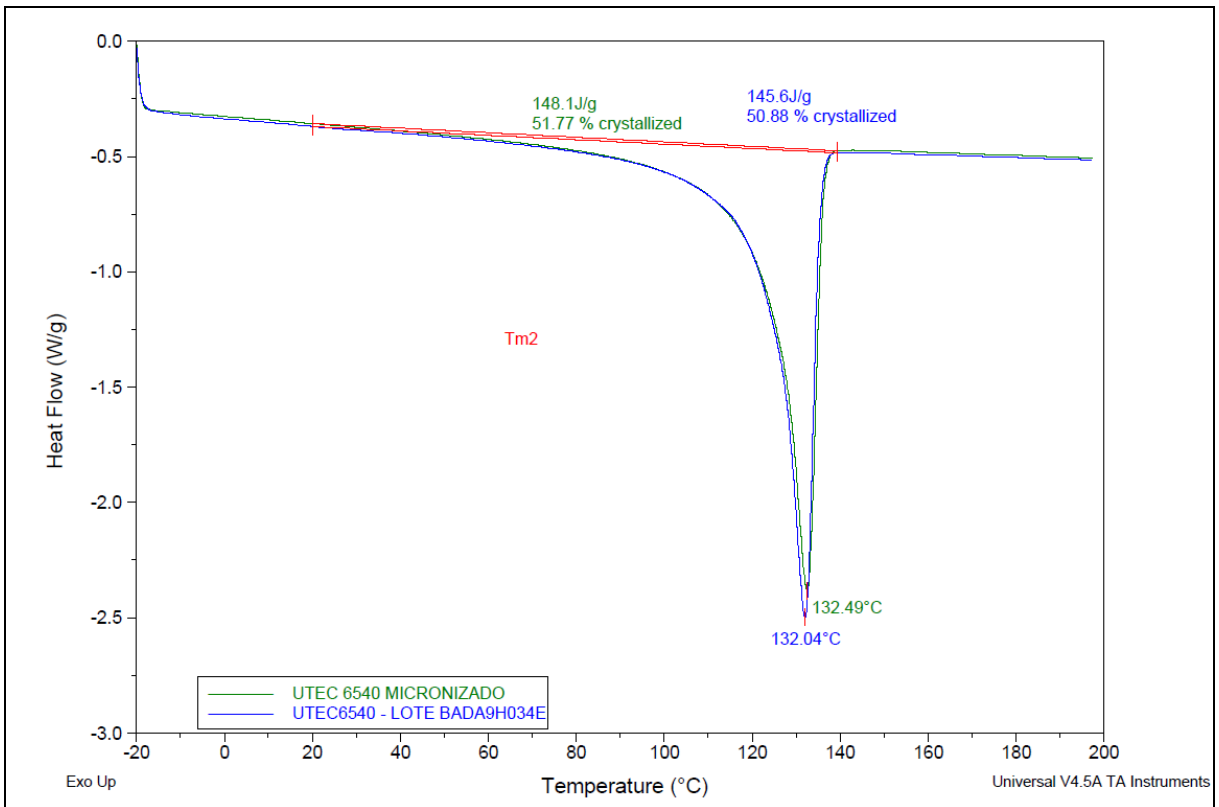


Figura 5.15. Temperatura de Fusão Produto Virgem X Produto Micronizado

Fonte: o autor (2013)

### 5.3 TESTES DE ENVELHECIMENTO REALIZADOS NO PRODUTO MICRONIZADO

Sob a ação da radiação solar os polímeros sofrem uma série de reações químicas que os levam a degradação (CARLSSON; WILES, 1976). Em sua maioria a degradação acarreta diminuição nas propriedades mecânicas, alteração de cor e formação de fissuras devido à cisão de cadeia sofrida pelo polímero (RABEK, 1995). Partindo dessas afirmações, fica claro que o conhecimento da deterioração causada pelo meio ambiente nas propriedades do material é um aspecto fundamental para que se possa projetar componentes adequados para as aplicações específicas. A necessidade de se prever a vida útil de produtos quando expostos à radiação UV tem incentivado muitos estudos de envelhecimento acelerado em laboratório (REAL; GARDETTE; ROCHA, 2005).

A fim de verificar a eficiência do produto micronizado reprocessado foi realizado o envelhecimento de corpos de prova obtidos por extrusão RAM para as análises de tração e flexão. Os corpos de prova foram expostos por 2.000 horas, tempo equivalente a 36 meses.

Avaliando a Figura 5.16. de tração ASTM do PEUAPM micronizado reprocessado envelhecido comparado ao mesmo produto não envelhecido, verificamos que o produto tornou-se extremamente frágil após esse processo. O PEUAPM perdeu elasticidade e em contrapartida ganhou rigidez, pois através da análise de Flexão ASTM encontramos um valor de 925 MPa para o módulo secante 1%.

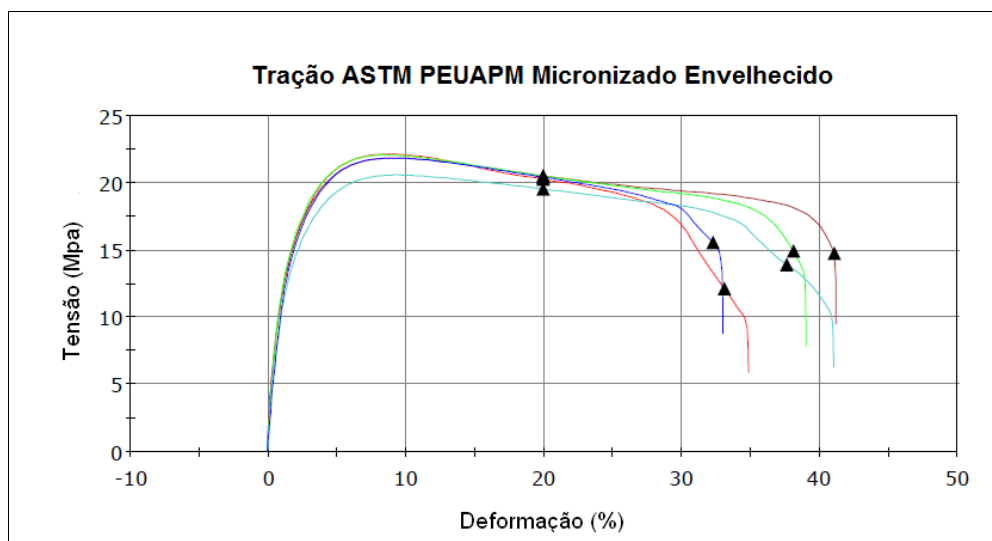


Figura 5.16. Gráfico da Análise de Tração ASTM do PEUAPM Micronizado Envelhecido  
Fonte: o autor (2013)

Podemos remeter esses resultados ruins após o envelhecimento dos corpos de prova ao fato de o PEUAPM ser aditivado somente com Estearato de Cálcio.

O estearato de cálcio funciona como um eliminador de resíduos catalíticos que podem corroer os equipamentos de processamento do PEUAPM (prensas e extrusoras RAM) e também atua como um agente lubrificante do produto (EYERER et al., 1990).

Em vários estudos, a presença de vestígios de cálcio no PEUAPM tem sido associado a defeitos de fusão e oxidação (BIOMET CORPORATION INC., 1995). Em um estudo de envelhecimento acelerado realizado por Swarts (SWARTS et al., 1996), o PEUAPM exibiu oxidação nas resinas aditivadas com estearato de cálcio.

No entanto, a presença de estearato de cálcio não implica na diminuição da resistência à fratura no PEUAPM. Por exemplo, Baldini (BALDINI; RIMNAC; WRIGHT, 1997) relata que a resistência à fratura do PEUAPM com diferentes concentrações de estearato de cálcio foram comparadas sem apresentar muitas diferenças entre si. Lykins e Evans (LYKINS; EVANS, 1995) sugeriram que os defeitos de fusão podem estar relacionados ao controle inadequado das variáveis de processo (temperatura, pressão, tempo e velocidade de aquecimento). No final dos anos 90, a polimerização e a tecnologia de processamento tinham evoluído a tal ponto que o aditivo não era mais necessário. Conseqüentemente, os fabricantes ortopédicos começaram a mudar para resinas sem estearato de cálcio. Em 2002, a demanda por resinas contendo estearato de cálcio caiu a tal ponto que alguns fabricantes o interromperam em sua produção.

Frente a estes fatos, foi realizado um estudo pelo Centro de Tecnologia e Inovação da Braskem com o intuito de adicionar um aditivo antioxidante no PEUAPM, a fim de melhorar o produto frente à propriedade de envelhecimento.

A norma utilizada foi a ASTM D 3045 (ASTM, 2003) e as amostras ficaram em estufa por 4 semanas à 110° C.

Os antioxidantes retardam a degradação oxidativa dos plásticos, que é iniciada quando radicais livres são criados por calor, cisalhamento ou impurezas metálicas. Podem ser divididos em estabilizantes primários e secundários. Os estabilizantes primários interrompem o ciclo de propagação, reagindo com os radicais livres. Um exemplo é o Irganox 1010 (Pentaeritritol-tetra-cis[3-(3,5-diterc-butil-4-hidroxifenil)] propanato), que é um antioxidante fenólico estericamente bloqueado. Os estabilizantes secundários atuam sobre os produtos de degradação,

decompondo os hidroperóxidos. Um exemplo importante é o Irgafos 168 [Tri (2,4-di-terc-butilfenil) fosfito], que é um organofosfito de baixa volatilidade e resistente à hidrólise (BOLGAR et al., 2008).

Para realização destes testes foi utilizado o Irganox B 215 comercializado pela Ciba-Geigy, que é uma mistura de Irganox 1010 com Irgafos 168 (na proporção 1:2) usados como sistema de estabilização para processamento e uso de longo prazo do polímero (Figura 5.17.) (CIBA SPECIALTY CHEMICALS POLYMER ADDITIVES, 2001).

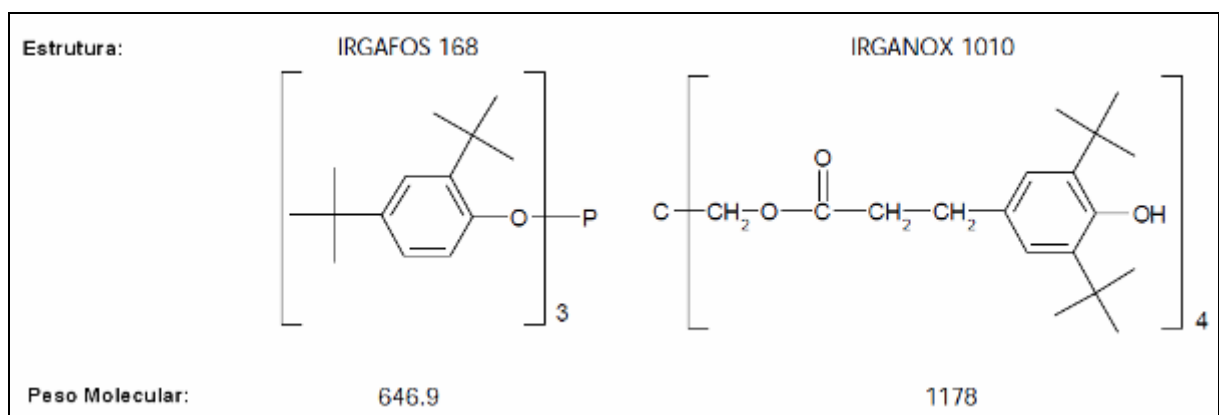


Figura 5.17. Fórmula Estrutural do Antioxidante IB 215 (67 % IRGAFOS 168 e 33 % IRGANOX 1010)

Fonte: CIBA SPECIALTY CHEMICALS POLYMER ADDITIVES (2001)

Tabela 5.6. Resultados de Análise de Tração do PEUAPM sem e com adição de Antioxidante

Amostra	Resistência Tração na Ruptura	Alongamento na Ruptura	Módulo Secante
PEUAPM sem envelhecimento	27,8	250	505
PEUAPM 1ª semana	14,8	31	543
PEUAPM 2ª semana	9,6	13	478
PEUAPM 3ª semana	5,5	4,0	307
PEUAPM 4ª semana	0,0	0,0	0,0
PEUAPM 500 ppm Aox 1ª semana	29,7	247	483
PEUAPM 500 ppm Aox 2ª semana	33,5	247	512
PEUAPM 500 ppm Aox 3ª semana	33	244	530
PEUAPM 500 ppm Aox 4ª semana	29,3	219	493
PEUAPM 1000 ppm Aox 1ª semana	30	244	473
PEUAPM 1000 ppm Aox 2ª semana	32,6	265	504
PEUAPM 1000 ppm Aox 3ª semana	33,5	261	519
PEUAPM 1000 ppm Aox 4ª semana	32,5	249	494

Fonte: o autor (2013)

Os resultados da Tabela 5.6. demonstram que o PEUAPM somente aditivado com estearato de cálcio, com o passar das semanas foi perdendo em propriedades e tornando-se mais frágil. A adição de antioxidante melhorou as propriedades do produto mesmo após envelhecimento por quatro semanas, com resultados muito próximos do produto não envelhecido.

Semelhante ao apresentado na Figura 5.16. com os corpos de prova do material micronizado envelhecido, o PEUAPM virgem envelhecido em estufa após quatro semanas também apresentou-se muito frágil (Figura 5.18.).

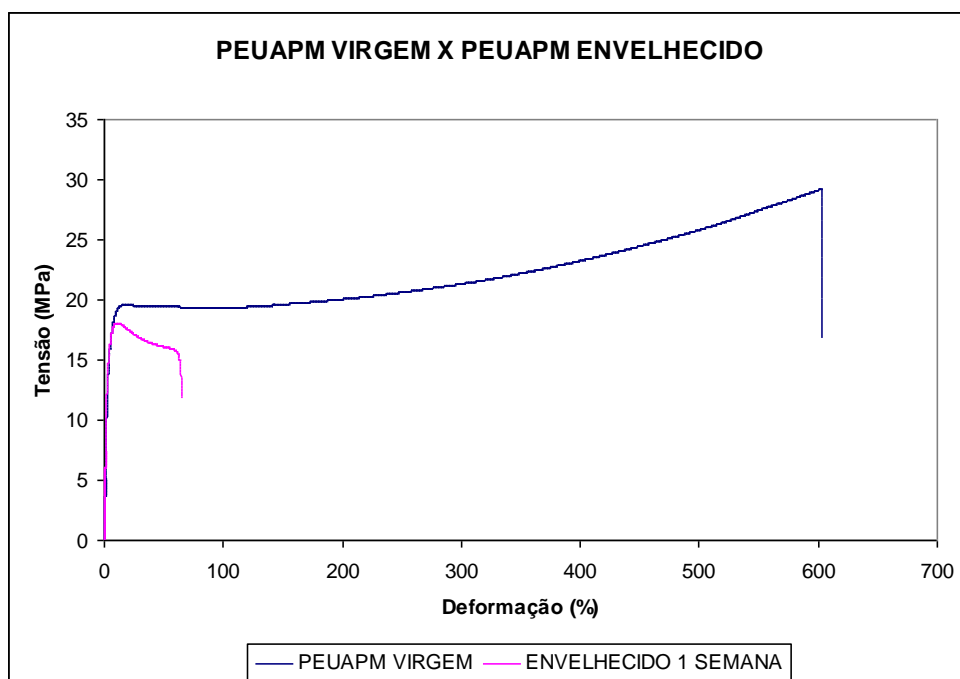


Figura 5.18. Gráfico da Análise de Tração ASTM do PEUAPM antes e após envelhecimento  
Fonte: o autor (2013)

Ao adicionarmos uma quantidade de 500 ppm de antioxidante ao PEUAPM passamos a ter uma melhora considerável no produto após envelhecimento (Figura 5.19.).

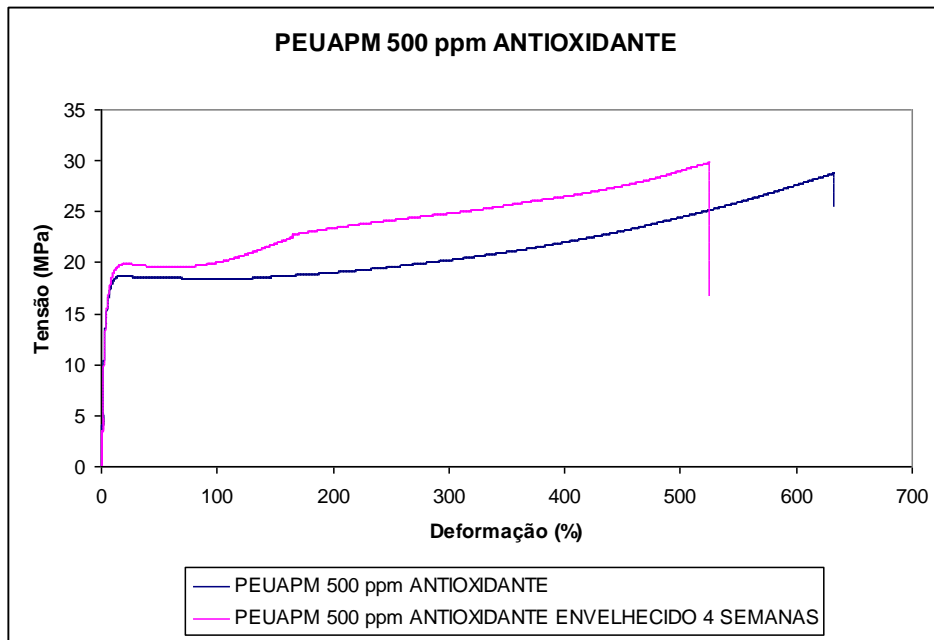


Figura 5.19. Gráfico da Análise de Tração ASTM do PEUAPM aditivado com 500 ppm de antioxidante antes e após o envelhecimento

Fonte: o autor (2013)

Ao adicionarmos uma quantidade de 1000 ppm de antioxidante ao PEUAPM passamos a ter uma condição praticamente igual no produto antes e após envelhecimento (Figura 5.20.).

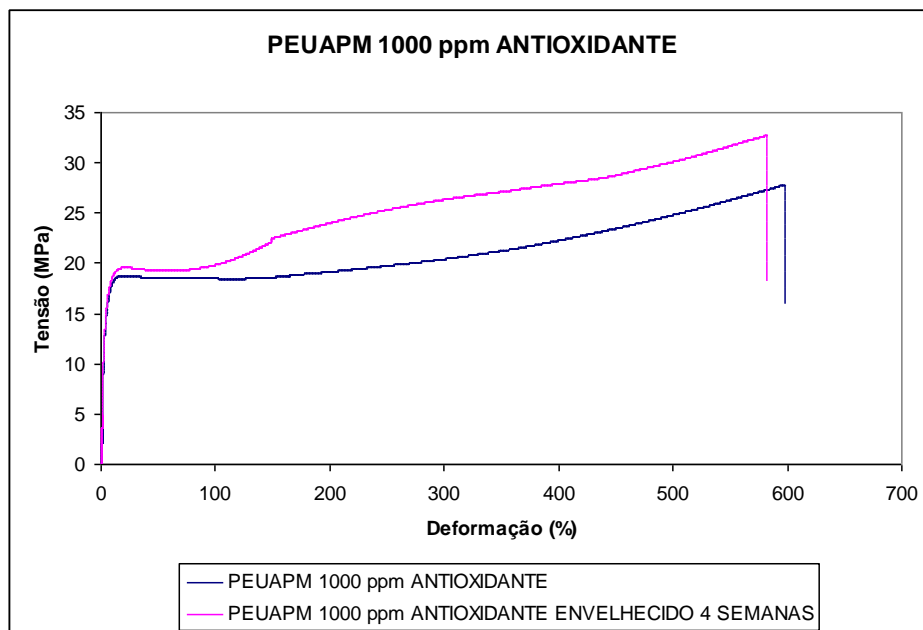


Figura 5.20. Gráfico da Análise de Tração ASTM do PEUAPM aditivado com 1000 ppm de antioxidante antes e após o envelhecimento

Fonte: o autor (2013)

Analisando os dados da Tabela 5.6. podemos afirmar que adicionando uma quantidade de 500 ppm de antioxidante ao PEUAPM é o suficiente para conseguirmos manter a propriedade mecânica de tração muito próxima do material virgem sem ser submetido ao envelhecimento.



## 6 CONCLUSÕES

- a) As análises de Impacto Charpy, Abrasão Slurry e Coeficiente de Fricção apresentaram melhores resultados no produto reprocessado do que no produto virgem. Esse desempenho pode ser atribuído à distribuição do tamanho de partícula (granulometria), que influi de maneira significativa em várias etapas de produção e na microestrutura do material, afetando a sua resistência mecânica. Na análise de tração também foi observado um melhor desempenho para o produto reprocessado, mas somente para o processo de moldagem por compressão;
- b) O alongamento na ruptura para o processo por extrusão RAM apresentou um resultado bem abaixo do encontrado para o produto virgem por esse mesmo processo. Os segmentos ou passos de extrusão podem ter se tornado pontos frágeis para o material reprocessado, mas não influenciaram no resultado do produto virgem;
- c) Em relação à Flexão o PEUAPM reprocessado apresenta resultados muito próximos aos do produto virgem;
- d) A tensão elongacional (ZST) no PEUAPM virgem não se altera para ambos processos, porém quando reprocessamos podemos verificar que no reprocessado por moldagem por compressão o produto torna-se mais frágil em relação ao processado por extrusão RAM. Isso pode ser explicado devido ao aumento do número de insaturações para o produto reprocessado por moldagem por compressão;
- e) A Microscopia de Força Atômica comprovou a maior rugosidade e modificação de textura que o processo por Extrusão RAM remete ao PEUAPM. Isso é atribuído ao processo do próprio equipamento (movimento de vai e vem do pistão da extrusora);
- f) A análise de AFM mostrou também que no material micronizado formam-se espaços vazios (buracos) na superfície e possivelmente poderiam estar presentes no interior da peça. Mas como os resultados de propriedades mecânicas não sofreram alterações significativas (exceto na tração para extrusão RAM), possivelmente eles estão situados na superfície;
- g) Processar o PEUAPM micronizado com granulometria próxima do Dp 50 do PEUAPM virgem foi crucial para obtenção de placas por moldagem por

compressão e Extrusão RAM com aspecto mais próximo ao produto virgem. A distribuição do tamanho de partícula no produto micronizado pode ter influido de maneira significativa na microestrutura do material, melhorando sua resistência mecânica;

- h) A análise de FTIR mostrou que o PEUAPM micronizado e reprocessado por moldagem por compressão apresenta um percentual maior de insaturações em relação ao reprocessado por extrusão RAM. A análise de ZST pode comprovar, pois obtivemos corpos de prova mais frágeis no reprocessado por moldagem por compressão;
- i) A análise de MEV mostrou que as partículas de PEUAPM virgem e micronizado são bem diferentes, mas isso não teve influência nos resultados de propriedades mecânicas.
- j) A análise de DSC confirmou que a temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e a Temperatura de Fusão ( $T_m$ ) não apresentaram modificações após o PEUAPM ser micronizado.
- k) O PEUAPM reprocessado e envelhecido submetido à análise de tração tornou-se extremamente frágil. Esse fato pode ser remetido ao fato do produto ser aditivado somente com estearato de cálcio, não possuindo nenhum aditivo antioxidante;
- l) A adição de antioxidante melhorou as propriedades do PEUAPM envelhecido no produto virgem. O mesmo pode vir a ser muito eficaz no material micronizado e reprocessado.
- m) Os resultados obtidos mostraram que é possível reprocessar o PEUAPM após o processo de micronização de placas obtidas do produto virgem, sem gerar perdas em relação às suas propriedades mecânicas e térmicas.

## **7 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS**

Realizar as mesmas análises para o PEUAPM reprocessado por moldagem por compressão e extrusão RAM com aditivação de agente antioxidante. Testar qual seria o percentual mais apropriado e adequado de antioxidante.

Realizar as mesmas análises para uma blenda PEUAPM virgem / PEUAPM micronizado, processando por moldagem por compressão e extrusão RAM. Testar qual o melhor percentual de material micronizado a ser adicionado ao produto virgem.

## REFERÊNCIAS

ADEXIM COMEXIM. **Uma revolução nos testes de envelhecimento acelerado pela ação do tempo**. Catálogo. ago. 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 14922**: semi acabados de UHMW – Requisitos e Métodos de Ensaio. 2005.

ASTM INTERNACIONAL. **D1894 – 11 Standard test method for static and kinetic coefficients of friction of plastic film and sheeting**. Pennsylvania: ASTM Internacional, 2011.

\_\_\_\_\_. **D4020 - 11. Standard Specification for Ultra-High-Molecular-Weight Polyethylene Molding and Extrusion Materials**. Pennsylvania: ASTM Internacional, 2011.

\_\_\_\_\_. **D638 - 10 Standard Test Method for Tensile Properties of Plastic**. Pennsylvania: ASTM Internacional, 2010.

\_\_\_\_\_. **D790 – 10 Standard test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and electrical Insulating Materials**. Pennsylvania: ASTM Internacional, 2010.

\_\_\_\_\_. **G154 - Operating Fluorecent Light Apparatur for UV Exposure of Nonmetallic Materials**. Pennsylvania: ASTM Internacional, 2000.

\_\_\_\_\_. Engineering plastics. **Engineered Materials Handbook**, v. 2, p. 167-171, nov. 1988.

\_\_\_\_\_. **Standard practice for heat aging of plastics without load**. West Conshohocken: ASTM International, 2003.

BAJARIA, S. H.; BELLARE. A. Deformation, morphology, and wear behavior of polyethylene used in orthopedic implants. **Medical Plastics and Biomaterials Magazine**, mar. 1998.

BALDINI, T. H.; RIMNAC, C. M.; WRIGHT, T. M. The effect of resin type and sterilization method on the static (J-integral) fracture resistance of UHMW polyethylene. **Orthop Res Soc**, v. 43, p. 780, 1997.

BARNETSON, A.; HORNSBY, P. R. Observations on the sintering of ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE) powders. **J Materials Sci Letters**, v. 14, p. 80-84, 1995.

BIOMET CORPORATION INC. **Resin consolidation issues with UHMWPE**. Warsaw: Biomet Corporation Inc., 1995.

BITTENCOURT, B. **Moldagem por compressão a frio do polietileno de ultra peso molecular**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de Campina Grande, 2008.

BOLGAR, M. et al. **Handbook for the chemical analysis of plastic and polymer additives**. Boca Raton, FL: CRC Press – Taylor & Francis Group, 2008.

BRASKEM. **Catálogo de Produto UTEC**. Disponível em:

<[http://www.braskem.com.br/catalogo2013junho\\_17/](http://www.braskem.com.br/catalogo2013junho_17/)>. Acesso em: 12 ago. 2013.

\_\_\_\_\_. **Processamento UTEC**. Disponível em:

<<http://www.utec.com.br/pt/processamentos.asp>>. Acesso em: 12 ago. 2013.

CALUMBY, Ricardo Bou Reslan . UTEC®: um Plástico de Engenharia Desenvolvido na Bahia. **Tecbahia**, Camaçari, v. 23, n.1-3, jan./dez. 2008.

CANEVAROLO JR., S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004.

CARLSSON, D. J.; WILES, D. M. Journal of Macromolecules Science. **Rev. Macromol. Chem.**, C14, p. 65, 1976.

CASTRICUM, H. L. et al. A study of .milling of pure polymers and a structural transformation of polyethylene. **Materials Science Forum**, v. 235-238, p. 211, 1997.

CEAST. **Resil Impactor Charpy**. Disponível em: <<http://www.ccsi-inc.com/p-impact-ceast-resil-impactor-6956.htm>>. Acesso em: 17 set. 2013.

CIBA SPECIALTY CHEMICALS POLYMER ADDITIVES. **Ciba® IRGANOX® B 215 - Synergistic Processing and Long-Term Thermal Stabilizer System**. 2001.

CORDEBELLO, F. S. Polímeros do futuro: tendências e oportunidades. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, n. 4, p. 4-25, 2002.

COUGHLAN, J. J.; HUG, D. P. Ultra high molecular weight polyethylene. **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**, New York: John Wiley & Sons, v. 6, p. 490-494, 2008.

COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; MARIA, L. C. de S. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Rio de Janeiro, v. 13, n. 1, p. 1-13, 2003.

DOAK, K. W. Ethylene polymers. In: MARK, H. M. et al. **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**. New York: John-Wiley & Sons, 1986. v. 6.

DOMINIGHAUS, H. **Plastics for engineers: materials, properties, applications**. Minich, Vienna, NY, Barcelona: Hanser Publishers, 1993.

DONTULA, N; CAMPBELL, G. A; CONNELLY, R. A study of degradation of high density polyethylene in a corotating intermeshing twin screw extruder. **Polymer engineering and science**, 1993.

EYERER, P. et al. Polyethylene. In: WILLIAMS, D.; CAHN, R. (Eds.). **Consise encyclopaedia of medical and dental materials**. Oxford: Pergamon, 1990.

EYERER, P.; FRANK, A.; JIN, R. Characterization of ultrahigh molecular weight polyethylene (UHMWPE): Extraction and viscometry of UHMWPE. **Plastverarbeiter**, v. 36, p. 46–54, 1985.

FEISTAUER, A. et al. **Metalurgia do Pó**. Florianópolis: CEFET/SC, 1999.

FIGUEIRA, H. V. O.; ALMEIDA, S. L. M.; LUZ, A. B.; Cominuição. **Tratamento de Minérios**, Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral, 2004.

GUL, R. **Improved UHMWPE for use in total joint replacement**. Dissertation. Boston: Massachusetts Institute of Technology, 1997.

HAN, K. S. et al. Powder compaction, sintering, and rolling of ultra-high molecular weight polyethylene and its composites. **J. Macromol. Sci.–Phys.** p. B19: 313–349, 1981.

HARPER, Charles A. **Modern plastics handbook**. Columbus, USA: McGraw-Hill Professional, 1999.

HAUSNER, H. H. Powder Characteristics and their Effect on Powder Processing, **Powder Technol**, v. 30, p. 3-8, 1981.

HAYES, P. C. **Process principles in minerals and material production**. Austrália: Hayes Publishing CO., 1993.

HULL, J. L. Processing of thermosets. In: HARPER, C. A. **Modern plastics handbook**. United States: McGraw-Hill, 2000.

INSTRON. **Mechanical wedge action grips**. Disponível em: <[http://www.instron.us/wa/acc\\_catalog/prod\\_list.aspx?cid=848&cname=Mechanical%20Wedge%20Action%20Grips](http://www.instron.us/wa/acc_catalog/prod_list.aspx?cid=848&cname=Mechanical%20Wedge%20Action%20Grips)>. Acesso em: set. 2013.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION – ISO. **ISO 11542-2. Plastics - Ultra-high-molecular-weight polyethylene (PE-UHMW) moulding and extrusion materials**. 1998.

\_\_\_\_\_. **ISO 178 – Determination of Flexural Properties**. Geneva: International Organization for Standardization, 2010.

\_\_\_\_\_. **ISO 527-2 - Determination of tensile properties**. Geneva: International Organization for Standardization, 2012.

\_\_\_\_\_. **Plastics: ultra-high-molecular-weight polyethylene (PE-UHMW) molding and extrusion materials: part 2: preparation of test specimens and determination of properties**. Geneva, 1998.

ISLABÃO, G. I. **Blendas de polietileno de ultra alto peso molar (peuapm) com polietileno linear de média densidade (pelmd) para rotomoldagem**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Faculdade de Engenharia Química. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, 2005.

JAUFFRES, D. et al. Microstructural origin of physical and mechanical properties of ultra high molecular weight polyethylene processed by high velocity compaction. **Polymer**, v. 48, n. 21, p. 6374-6383, 2007.

JILLAVENKATESA, A.; DAPKUNAS S. J.; LUM L.H. GOETZEL, G. C. **Particle Size Characterization**, NIST Recommended Practice guide - Special Publication 960-1, Washington, 2001.

KRATOS EQUIPAMENTOS. **Acessórios para ensaio**. Disponível em: <<http://www.kratos.com.br/acessorios-para-ensaios.htm>>. Acesso em: 17 set. 2013.

KURTZ, S. M. **UHMWPE biomaterials handbook**: ultra-high molecular weight polyethylene in total joint replacement and medical devices. Philadelphia: Elsevier Academic Press. Philadelphia Drexel University. 2009.

LIMA, C. A. S.; DITZEL, F. L.; GABRIEL, M. C.; PINHEIRO, L. A.; CARVALHO, B. M.; CINTHO, O. M. **Caracterização do PEUAPM e blendas de PEAD e PEUAPM processado via moagem de alta energia**. CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 10., 2009, Foz do Iguaçu. ABPol 2009.

LYKINS, M. D.; EVANS, M. A. A comparison of extruded and molded UHMWPE. In: 21 st ANNUAL MEETING – SOCIETY FOR BIOMATERIALS IN CONJUNCTION WITH THE INTERNATIONAL BIOMATERIALS SYMPOSIUM. v. 18, p. 385, 1995.

MANO, E. B. **Polímeros como materiais de engenharia**. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 1991.

MARINHO, Marcos Antônio Tavares; NÓBREGA, Ricardo di Pietro; NASCIMENTO, Alan Kardec do. **Sistema catalítico apropriado para produção de polietileno de peso molecular ultra alto, processo para produção de um componente catalítico e uso de sistema catalítico obtido**. Camaçari, BA: POLIALDEN PETROQUÍMICA S/A., 22 mar. 1994.

MARK, H. M. et al. **Encyclopedia of polymer science and engineering**. New York: John-Wiley & Sons, 1996. v. 6.

NARKIS, M.; ROSENZWEIG, N. **Polymer powder technology**. England: John Wiley & sons, 1995.

OKULEN. **Semi-finished and finished components manufactured from industrial plastics**. Ottensteiner Kunststoff GmbH & Co. 2010.

RABEK, J. F. **Polymer Photodegradation**. London: Chapman & Hall, 1995.

REAL, L. P.; GARDETTE, J. L.; ROCHA, A. P. **Polymer Degradation and Stability**, n. 88, p. 357, 2005.

SANTOS, J. P.; BITTENCOURT, B. A.; CALUMBY, R. B. Polietileno de ultra alto peso molecular: apresentação da técnica de ensaio de tensão elongacional (ZST). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 9, 2007, Campina Grande. Campina Grande: Associação Brasileira de Polímeros, 2007.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2006.

SIMANKE, A. G. UHMWPE: structures, properties and applications. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON MACROMOLECULES, 41. st, Rio de Janeiro, 2006.

SPERLING, L. H. **Introduction to physical polymer science**. New York: John-Wiley & Sons, 1986.

SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. **Material Science and Engineering**, New York, v. 46, p. 1-184, fev. 2001.

SUZUKI, Katia Cellise. **Investigação do uso de polietileno de ultra alto peso molecular como matriz em compósitos reforçados com fibras de vidro**. Dissertação (Engenharia de Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, 2009.

SWARTS, D. et al. Aging of Calcium stearate-free polyethylene. **5 th World Biomater Conf**, v. 2, p. 196, 1996.

TRUSS, R. W. et al. Cold compaction molding and sintering of ultra high molecular weight polyethylene. **Polymer Engineering and Science**, Ohio, v. 20, n. 11, jul. 1980.

VEECO INSTRUMENTS INC. **Nanoscope Multimode SPM/AFM Manual**. Veeco Instruments Inc. jun. 2007.

WANG, A. et al. Lubrication and wear of ultra-high molecular weight polyethylene in total joint replacements. **Tribology International**, v. 31, n. 1-3, p. 17-33, 1998.

WANG, M.; NAKANISHI, E.; HIBI, S. Polymer. **Journal of Polymer Science**, n. 34, p. 2783, 1993.

WIEBECK, H.; HARADA, J. **Plásticos de engenharia**. São Paulo: Artliber, 2005.